

Our Ref.:  
KON- 1838

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x  
In re Application of: :  
W. Ishikawa :  
Serial No.: : 600 Third Avenue  
New York, NY 10016  
Filed: Concurrently herewith :  
For: IMAGE FORMING METHOD, PRINTED MATTER :  
AND IMAGE RECORDING APPARATUS :  
- - - - -x


December 3, 2003

Commissioner of Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

  
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI  
Attorneys for Applicants  
475 Park Avenue South  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent  
Application No. JP2002-359217 filed December 11, 2002.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 1 1 日  
Date of Application:

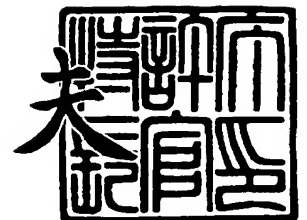
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 5 9 2 1 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 5 9 2 1 7 ]

出 願 人                      コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 5 7 3 3

6284

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2539157

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01  
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 石川 渉

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法、印刷物及び画像記録装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 隣接するインク室の印加電圧に応動して変形動作するアクチュエータで隔壁を構成したインク滴を吐出するインクノズルを設けたインク室を複数配列し、該インク室にそれぞれ連通してインクを供給する共通インク室を設けたインクジェット記録ヘッドと、

インク室隔壁を構成するアクチュエータを変形動作させてそのインク室の容積を拡大させる拡大パルスと、該アクチュエータを変形動作させてそのインク室の容積を収縮させる収縮パルスとの間に、所定の休止時間を設けて該アクチュエータに印加する駆動信号を連続的に複数回発生する駆動信号発生手段とを有し、

該駆動信号発生手段からの駆動信号の複数回発生によりインク室の容積の拡大と収縮を繰り返し行い、インクノズルから複数のインク滴を連続的に吐出させるとともに、該休止時間を隣接するインク室間のクロストークを低下させる時間に設定したインクジェット記録ヘッドで、活性光線により硬化するインクジェットインクを記録材料上に吐出する画像形成方法において、

該インクジェットインクが、ラジカル重合性モノマー及びラジカル開始剤を含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 隣接するインク室の印加電圧に応動して変形動作するアクチュエータで隔壁を構成したインク滴を吐出するインクノズルを設けたインク室を複数配列し、該インク室にそれぞれ連通してインクを供給する共通インク室を設けたインクジェット記録ヘッドと、

インク室隔壁を構成するアクチュエータを変形動作させてそのインク室の容積を拡大させる拡大パルスと、該アクチュエータを変形動作させてそのインク室の容積を収縮させる収縮パルスとの間に、所定の休止時間を設けて該アクチュエータに印加する駆動信号を連続的に複数回発生する駆動信号発生手段とを有し、

該駆動信号発生手段からの駆動信号の複数回発生により、インク室の容積の拡大と収縮を繰り返し行い、インクノズルから複数のインク滴を連続的に吐出させるとともに、該休止時間を隣接するインク室間のクロストークを低下させる時間

に設定したインクジェット記録ヘッドで、活性光線により硬化するインクジェットインクを記録材料上に吐出する画像形成方法において、

該インクジェットインクが、カチオン重合性モノマー及び酸発生剤を含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】 前記拡大パルスと収縮パルスとの間の休止時間を、その拡大パルスの中心とその収縮パルスの中心との時間差がインク室内のインクの固有振動周期に等しくなるように設定したことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 前記インク室のインク温度を検出するインク温度検出手段を設け、このインク温度検出手段でインク温度を検出することにより、インク温度によるインクの固有振動周期の変化に応じて拡大パルスと収縮パルスとの間の休止時間を制御させることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 前記カチオン重合性モノマーが、オキセタン化合物またはエポキシ化合物であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 6】 前記オキセタン化合物が、2 位が置換されているオキセタン環を有する化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の画像形成方法。

【請求項 7】 前記エポキシ化合物の少なくとも一種が、エポキシ化脂肪酸エステルまたはエポキシ化脂肪酸グリセライドであることを特徴とする請求項 5 に記載の画像形成方法。

【請求項 8】 前記活性光線が、紫外線であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 9】 前記インクジェット記録ヘッドの各インクノズルより吐出するインク液滴量が、一回の吐出あたり 2～15 p l であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 10】 非吸収性記録材料を用いて、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法により作製したことを特徴とする印刷物。

【請求項 11】 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法で用い

る画像記録装置であって、インクジェット記録ヘッド及びインクを、35～100℃に加熱してインクを吐出することを特徴とする画像記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、文字品質に優れ、色混じりのない、高精細な画像を記録することができ、かつ印刷物のしわやカールの発生がない画像形成方法、印刷物及び画像記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェット記録方式は簡便・安価に画像を作成できるため、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルター等の特殊印刷など、様々な印刷分野に応用されてきている。特に、微細なドットを出射、制御する記録装置や、色再現域、耐久性、出射適性等を改善したインク及びインクの吸収性、色材の発色性、表面光沢などを飛躍的に向上させた専用紙を用い、銀塩写真に匹敵する画質を得ることも可能となっている。今日のインクジェット記録方式の画質向上は、記録装置、インク、専用紙の全てが揃って初めて達成されている。

【0003】

しかしながら、専用紙を必要とするインクジェットシステムは、記録媒体が制限されること、記録媒体のコストアップが問題となる。そこで、専用紙と異なる被転写媒体へインクジェット方式により記録する試みが多数なされている。具体的には、室温で固形のワックスインクを用いる相変化インクジェット方式、速乾性の有機溶剤を主体としたインクを用いる溶剤系インクジェット方式や、記録後紫外線（UV）光により架橋させるUVインクジェット方式などである。

【0004】

中でも、UVインクジェット方式は、溶剤系インクジェット方式に比べ比較的臭気であり、速乾性、インク吸収性のない記録媒体への記録ができる点で、近年注目されつつあり、紫外線硬化型インクジェットインクに関する技術開示がされている（例えば、特許文献1～3参照。）。

## 【0005】

しかしながら、これらのインクを用いたとしても、記録材料の種類や作業環境によって、着弾後のドット径が大きく変化してしまい、すべての記録材料に対して、高精細な画像を形成することは不可能である。

## 【0006】

一方、インクジェット記録ヘッドにより、インクを吐出するインクジェット記録方式として、ピエゾ方式、サーマル方式、コンティニュアス方式等が知られているが、吐出安定性等の観点から、圧電部材を用いたピエゾ方式が広く用いられている。このピエゾ方式は、印可電圧に応じて変形作動する圧電部材等のアクチュエータにより、インク室内の圧力を変化させてインクノズルよりインク液滴を吐出させる方法である。一般的なインクジェット記録ヘッドでは、高画質、高精細の画像を形成する観点から、多数のインク室及びインクノズルが設けられているが、画像形成の際、インク室の圧力変動が、近傍のインク室のインクに大きな変動を与えるというクロストークが発生する問題があり、この結果、インク液滴の飛翔精度の低下等を引き起こし、高精細の画像形成の大きな妨げとなっている。特に、水性インクに比較し、インク液滴粘度が高い上記紫外線硬化型インクジェットインクにおいて、より顕著に発現することが判明した。

## 【0007】

上記のクロストークを解決する方法の一つとして、インク室隔壁を構成するアクチュエータを変形動作させてそのインク室の容積を拡大させる拡大パルスと、アクチュエータを変形動作させてそのインク室の容積を収縮させる収縮パルスを間に、所定の休止時間を設けて、アクチュエータに印加する駆動信号を連続的に複数回発生する駆動信号発生手段を設け、駆動信号発生手段からの駆動信号の複数回発生によりインク室の容積の拡大と収縮を繰り返し行ってインク吐出口から複数のインク滴を連続的に吐出させるとともに、休止時間を隣接するインク室間のクロストークを低下させる時間に設定することにより改良する方法が提案されている（例えば、特許文献4参照。）。しかしながら、この発明では、用いるインクの実質的な特性については、一切の記載が見られない。

## 【0008】

また、従来の紫外線硬化型インクジェット方式に用いられるインクは、記録材料が収縮しやすいという問題点があった。特に、食品包装をはじめとする軟包装で使われる薄膜プラスチックフィルムや、粘着ラベルなどでは、収縮が起こりやすく、その結果、軟包装印刷やラベル印刷において、紫外線硬化型インクジェット方式が、未だ実用化されていないのが現状である。

**【 0 0 0 9 】****【特許文献 1】**

特公平 5 - 5 4 6 6 7 号公報

**【 0 0 1 0 】****【特許文献 2】**

特開平 6 - 2 0 0 2 0 4 号公報

**【 0 0 1 1 】****【特許文献 3】**

特表 2 0 0 0 - 5 0 4 7 7 8 号公報

**【 0 0 1 2 】****【特許文献 4】**

特開 2 0 0 2 - 1 9 1 0 3 号公報 (特許請求の範囲)

**【 0 0 1 3 】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、文字品質に優れ、色混じりのない、高精細な画像を記録することができ、かつ印刷物のしわやカールの発生がない画像形成方法、印刷物及び画像記録装置を提供することにある。

**【 0 0 1 4 】****【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

**【 0 0 1 5 】**

1. 隣接するインク室の印加電圧に応動して変形動作するアクチュエータで隔壁を構成したインク滴を吐出するインクノズルを設けたインク室を複数配列し、



該インク室にそれぞれ連通してインクを供給する共通インク室を設けたインクジェット記録ヘッドと、

インク室隔壁を構成するアクチュエータを変形動作させてそのインク室の容積を拡大させる拡大パルスと、該アクチュエータを変形動作させてそのインク室の容積を収縮させる収縮パルスとの間に、所定の休止時間を設けて該アクチュエータに印加する駆動信号を連続的に複数回発生する駆動信号発生手段とを有し、

該駆動信号発生手段からの駆動信号の複数回発生によりインク室の容積の拡大と収縮を繰り返し行い、インクノズルから複数のインク滴を連続的に吐出させるとともに、該休止時間を隣接するインク室間のクロストークを低下させる時間に設定したインクジェット記録ヘッドで、活性光線により硬化するインクジェットインクを記録材料上に吐出する画像形成方法において、

該インクジェットインクが、ラジカル重合性モノマー及びラジカル開始剤を含有することを特徴とする画像形成方法。

#### 【0016】

2. 隣接するインク室の印加電圧に応動して変形動作するアクチュエータで隔壁を構成したインク滴を吐出するインクノズルを設けたインク室を複数配列し、該インク室にそれぞれ連通してインクを供給する共通インク室を設けたインクジェット記録ヘッドと、

インク室隔壁を構成するアクチュエータを変形動作させてそのインク室の容積を拡大させる拡大パルスと、該アクチュエータを変形動作させてそのインク室の容積を収縮させる収縮パルスとの間に、所定の休止時間を設けて該アクチュエータに印加する駆動信号を連続的に複数回発生する駆動信号発生手段とを有し、

該駆動信号発生手段からの駆動信号の複数回発生により、インク室の容積の拡大と収縮を繰り返し行い、インクノズルから複数のインク滴を連続的に吐出させるとともに、該休止時間を隣接するインク室間のクロストークを低下させる時間に設定したインクジェット記録ヘッドで、活性光線により硬化するインクジェットインクを記録材料上に吐出する画像形成方法において、

該インクジェットインクが、カチオン重合性モノマー及び酸発生剤を含有することを特徴とする画像形成方法。

## 【0017】

3. 前記拡大パルスと収縮パルスとの間の休止時間を、その拡大パルスの中心とその収縮パルスの中心との時間差がインク室内のインクの固有振動周期に等しくなるように設定したことを特徴とする前記1または2項に記載の画像形成方法。

## 【0018】

4. 前記インク室のインク温度を検出するインク温度検出手段を設け、このインク温度検出手段でインク温度を検出することにより、インク温度によるインクの固有振動周期の変化に応じて拡大パルスと収縮パルスとの間の休止時間を制御させることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

## 【0019】

5. 前記カチオン重合性モノマーが、オキセタン化合物またはエポキシ化合物であることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

## 【0020】

6. 前記オキセタン化合物が、2位が置換されているオキセタン環を有する化合物であることを特徴とする前記5項に記載の画像形成方法。

## 【0021】

7. 前記エポキシ化合物の少なくとも一種が、エポキシ化脂肪酸エステルまたはエポキシ化脂肪酸グリセライドであることを特徴とする前記5項に記載の画像形成方法。

## 【0022】

8. 前記活性光線が、紫外線であることを特徴とする前記1～7項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

## 【0023】

9. 前記インクジェット記録ヘッドの各インクノズルより吐出するインク液滴量が、一回の吐出あたり2～15 p lであることを特徴とする前記1～8項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

## 【0024】

10. 非吸収性記録材料を用いて、前記1～9項のいずれか1項に記載の画像

形成方法により作製したことを特徴とする印刷物。

#### 【0025】

11. 前記1～9項のいずれか1項に記載の画像形成方法で用いる画像記録装置であって、インクジェット記録ヘッド及びインクを、35～100℃に加熱してインクを吐出することを特徴とする画像記録装置。

#### 【0026】

以下、本発明の詳細について説明する。

はじめに、本発明の画像形成方法で用いる画像記録装置について、その詳細を図面を適宜参照しながら説明する。なお、図面の画像記録層装置あるいはインクジェット記録ヘッド（以下、単に記録ヘッドともいう）は、あくまでも本発明の記録方法あるいは画像記録装置で用いることのできる一態様であり、本発明がこれらの図面に記載されている内容にのみ限定されるものではない。

#### 【0027】

図1は、本発明の画像記録装置の要部の構成を示す正面図である。

画像記録装置Aは、ヘッドキャリッジB、記録ヘッドC、照射手段D、プラテン部E等を備えて構成される。この画像記録装置Aは、記録材料Pの下にプラテン部Eが設置されている。プラテン部Eは、紫外線を吸収する機能を有しており、記録材料Pを通過してきた余分な紫外線を吸収する。その結果、高精細な画像を非常に安定に再現できる。

#### 【0028】

記録材料Pは、ガイド部材Fに案内され、搬送手段（図示せず）の作動により、図1における手前から奥の方向に移動する。ヘッド走査手段（図示せず）は、ヘッドキャリッジBを図1におけるY方向に往復移動させることにより、ヘッドキャリッジBに保持された記録ヘッドCの走査を行なう。

#### 【0029】

ヘッドキャリッジBは記録材料Pの上側に設置され、記録材料P上の画像印刷に用いる色の数に応じて後述する記録ヘッドCを複数個、吐出口を下側に配置して収納する。ヘッドキャリッジBは、図1におけるY方向に往復自在な形態で画像記録装置A本体に対して設置されており、ヘッド走査手段の駆動により、図1

における Y 方向に往復移動する。

#### 【0030】

尚、図1ではヘッドキャリッジBがホワイト（W）、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）、ホワイト（W）の記録ヘッドCを収納するものとして描図を行なっているが、実施の際にはヘッドキャリッジBに収納される記録ヘッドCの色数は適宜決められるものである。

#### 【0031】

記録ヘッドの詳細については後述するが、この記録ヘッドCは、インク供給手段（図示せず）により供給された活性光線硬化型インク（例えば、紫外線硬化型インク）を、内部に複数個備えられた吐出手段（図示せず）の作動により、吐出口から記録材料Pに向けて吐出する。記録ヘッドCにより吐出される紫外線硬化型インクは色材、重合性モノマー、開始剤等を含んで組成されており、紫外線の照射を受けることで開始剤が触媒として作用することに伴うモノマーの架橋、重合反応によって硬化する性質を有する。

#### 【0032】

記録ヘッドCは記録材料Pの一端からヘッド走査手段の駆動により、図1におけるY方向に記録材料Pの他端まで移動するという走査の間に、記録材料Pにおける一定の領域（着弾可能領域）に対し、紫外線硬化型インク（以下、単にインクともいう）をインク滴として吐出し、該着弾可能領域にインク滴を着弾させる。

#### 【0033】

上記走査を適宜回数行ない、1領域の着弾可能領域に向けてインクの吐出を行なった後、搬送手段で記録材料Pを図1における手前から奥方向に適宜移動させ、再びヘッド走査手段による走査を行ないながら、記録ヘッドCにより上記着弾可能領域に対し、図1における奥方向に隣接した次の着弾可能領域に対してインクの吐出を行なう。

#### 【0034】

上述の操作を繰り返し、ヘッド走査手段及び搬送手段と連動して記録ヘッドCからインクを吐出することにより、記録材料P上にインク滴の集合体からなる画

像が形成される。

#### 【0035】

インクを、記録材料Pに付着させた後に、照射手段Dによる光照射を行う。光照射は、可視光照射、紫外線照射であってもよく、特に、紫外線照射が好ましい。紫外線照射を行う場合、紫外線照射量は、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であり、また、 $10,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $5,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下の範囲で行う。かかる程度の範囲内における紫外線照射量であれば、十分硬化反応を行うことができ、また紫外線照射によって着色剤が退色してしまうことも防止できるので有利である。

#### 【0036】

紫外線照射は、例えば、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、ケミカルランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、エキシマーレーザー、紫外線レーザー、冷陰極管、ブラックライト、LED (light emitting diode) 等が挙げられ、帯状のメタルハライドランプ管、冷陰極管、水銀ランプ管もしくはブラックライトが好ましい。特に波長 $365\text{ nm}$ の紫外線を発光する冷陰極管及びブラックライトが滲み防止、ドット径制御を効率よく行なえ、かつ、硬化の際の皺も低減でき好ましい。ブラックライトを照射手段4の放射線源に用いることで、UVインクを硬化するための照射手段Dを安価に作製することができる。特に、メタルハライドランプは高圧水銀ランプ（主波長は $365\text{ nm}$ ）に比べてスペクトルが連続しており、 $200\sim450\text{ nm}$ の範囲で発光効率が高く、かつ長波長域が豊富である。従って、本発明に係る活性光線硬化型インクにおいて、顔料を使用する場合は、メタルハライドランプが適している。

#### 【0037】

照射手段Dは、記録ヘッドCがヘッド走査手段の駆動による1回の走査によってUVインクを吐出する着弾可能領域のうち、画像記録装置（UVインクジェットプリンタ）Aで設定できる最大のものとほぼ同じ形状か、着弾可能領域よりも大きな形状を有する。

#### 【0038】

照射手段DはヘッドキャリッジBの両脇に、記録材料Pに対してほぼ平行に、固定して設置される。

#### 【0039】

前述したようにインク吐出部の照度を調整する手段としては、記録ヘッドC全体を遮光することはもちろんであるが、加えて照射手段Dと記録材料Pの距離 $h_1$ より、記録ヘッドCのインク吐出部Gと記録材料Pとの距離 $h_2$ を大きくしたり( $h_1 < h_2$ )、記録ヘッドCと照射手段Dとの距離 $d$ を離したり( $d$ を大きく)することが有効である。又、記録ヘッドCと照射手段Dの間を蛇腹構造Hにすると更に好ましい。

#### 【0040】

ここで、照射手段Dで照射される紫外線の波長は、照射手段Dに備えられた紫外線ランプ又はフィルターを交換することで適宜変更することができる。

#### 【0041】

次いで、本発明の係るインクジェット記録ヘッドとクロストークを防止するための駆動方法の詳細について説明する。

#### 【0042】

インクジェット記録ヘッドとしては、隣接するインク室の隔壁を圧電部材等のアクチュエータで構成したオンディマンド方式のインクジェット記録ヘッドが知られている。このヘッドは、隔壁で仕切られた多数のインク室を高密度に並べることが容易にできるという利点を有する。

#### 【0043】

例えば、アクチュエータとして圧電部材を使用したインクジェット記録ヘッドは、図2及び図3に示すように、2枚の長方形の圧電部材1、2を分極方向が互いに板厚方向で外側に向いて反対になるように張合わせ、これを圧電部材よりも誘電率の低い基板3の上に固着し、この圧電部材1、2を、例えば、ダイヤモンドカッタを使用して、一定の間隔で平行に同じ幅で、同じ深さ、同じ長さの複数の長溝を切削加工し、これによりインク室4を形成している。

#### 【0044】

インク室4の側面と底面に無電解ニッケルメッキにより電極5を形成し、更に

インク室 4 の後端から前記基板 3 の後部上面に同じく無電解ニッケルメッキにより電極 6 を形成し、基板 3 の後端上面に駆動回路を形成した回路基板 7 を接着固定している。

#### 【0045】

前記圧電部材 1、2 のインク室 4 の上には、共通インク室 8 を構成する枠状部材 9 を接着固定し、その枠状部材 9 の上を共通インク室 8 に連通するインク供給口 10 を設けた天板 11 により閉塞している。また、前記各圧電部材 1、2 の先端に複数のインク吐出口 12 を設けたオリフィスプレート 13 を接着剤で接着固定している。

#### 【0046】

次に、このインクジェット記録ヘッドの動作原理について説明する。

図 4 の (a) において、5 つのインク室 4 a、4 b、4 c、4 d、4 e に着目し、各インク室 4 a～4 e の電極 5 a～5 e を接地電位にした状態で中央のインク室 4 c の電極 5 c に正電圧を印加すると、圧電部材 1、2 は図中矢印で示すように分極方向が互いに外側に向いているため、せん断歪みにより、インク室 4 c の両側面はインク室 4 c の容積を収縮するように内側に変形する。

#### 【0047】

また、各インク室 4 a～4 e の電極 5 a～5 e を接地電位にした状態で中央のインク室 4 c に隣接するインク室 4 a、4 b、4 d、4 e の電極 5 a、5 b、5 d、5 e に正電圧を印加すると、図 4 の (b) に示すように、インク室 4 c の電極 5 c の両側面は逆にインク室 4 c の容積を拡大するように外側に変形する。このようなインク室の変形を利用してインク室からインク滴を吐出させる。具体的には、インク室の容積を拡大して共通インク室 8 からこのインク室にインクを充填させた後、このインク室の容積を収縮させることでインク室内の圧力を高めインク吐出口 12 からインク滴を吐出させることになる。

#### 【0048】

次いで、本発明に係るインクジェット記録ヘッドの駆動方法について説明する。

。

#### 【0049】

図5は本実施の形態のインクジェット記録ヘッドの駆動装置の構成を示すブロック図である。図5において、21は、各部を制御するプリンタコントローラ、22は、このプリンタコントローラ21からの印刷データを記憶する画像メモリ、23は、プリンタコントローラ21により制御され、画像メモリ22に記憶した印刷データをヘッド駆動回路24に転送する印刷データ転送ブロックである。

#### 【0050】

ヘッド駆動回路24は、印刷データ転送ブロック23から転送される印刷データに基づいてインクジェット記録ヘッド25を駆動するようになっている。ヘッド駆動回路24がインクジェット記録ヘッド25を駆動するときの駆動波形は駆動波形制御回路26によって制御され、この駆動波形制御回路26は前記プリンタコントローラ21により制御されるようになっている。

#### 【0051】

本発明に用いるインクジェット記録ヘッド25は、シェアモードタイプのインクジェット記録ヘッドであり、その構成は図2及び図3に示したインクジェット記録ヘッドと同一である。

#### 【0052】

図6～図8は、ヘッド駆動回路24がインクジェット記録ヘッド25のインク室を駆動するときの駆動波形を示す図である。なお、図中、 $i-3$ 、 $i-2$ 、 $i-1$ 、 $i$ 、 $i+1$ 、 $i+2$ 、 $i+3$ は連続して連なったインク室を示している。

#### 【0053】

図6は各インク室 $i-3 \sim i+3$ にそれぞれ正の電圧を所定のタイミングで印加してそれぞれ7ドロップ駆動するときの駆動波形を示し、図7は動作しないインク室に印加する電圧が接地電位になるように設定して各インク室 $i-3 \sim i+3$ をそれぞれ7ドロップ駆動するときの駆動波形を示している。

#### 【0054】

図6の駆動波形を使用しても図7の駆動波形を使用してもインク室は同じ動作を行うものであるが、ここでは図7の駆動波形を使用してインク室を駆動する場合について述べる。

#### 【0055】



このシェアモードタイプの記録ヘッドは、 $i-3$  番目、 $i$  番目、 $i+3$  番目のインク室は同時駆動するが、その間にある  $i \pm 2$  番目、 $i \pm 1$  番目のインク室は同時に駆動させない、また、 $i-2$  番目、 $i+1$  番目のインク室は同時駆動するがその間にある  $i$  番目、 $i-1$  番目のインク室は同時に駆動させない、また、 $i-1$  番目、 $i+2$  番目のインク室は同時駆動するがその間にある  $i$  番目、 $i+1$  番目のインク室は同時に駆動させないというように 3 分割駆動を行うようになっている。この 3 分割駆動により駆動するインク室に隣接するインク室が直接に影響を受けて例えばインクの誤吐出等が発生しないようにしている。

#### 【0056】

図 7 に示す各駆動波形  $W3$  は、図 8 で示す構成の駆動パルス  $W4$  が 7 つ連なったもので、それぞれの駆動パルス  $W4$  は、インク室を拡大させる負電圧パルスである拡大パルス  $W4a$  とパルス印加を休止させる休止時間  $W4b$  とインク室を収縮させる正電圧パルスである収縮パルス  $W4c$  とで形成されている。

#### 【0057】

このインクジェット記録ヘッドは、この駆動パルス  $W4$  が 1 個印加されると小さなインク滴を 1 つ吐出させる 1 ドロップ駆動し、この駆動パルス  $W4$  が 1 ～ 7 個の範囲で連なることで 1 ～ 7 ドロップ駆動が選択的に行われ、これにより白を除いて 7 階調印字が可能になっている。

#### 【0058】

拡大パルス  $W4a$  の中心と収縮パルス  $W4c$  の中心との時間差は  $2AL$  で、インク室内のインクの固有振動周期に等しい時間に設定されている。拡大パルス  $W4a$  のパルス時間幅は  $1AL$  に設定され、収縮パルス  $W4c$  のパルス時間幅は  $0.6AL \sim 1AL$  の範囲、ここでは  $1AL$  に設定されている。なお、 $AL$  は時間の単位であり、インク室内の圧力が固有振動により正圧から負圧へ、あるいは、負圧から正圧へと反転する時間で、インク室内のインクの固有振動周期の半分の時間になっている。

#### 【0059】

次に、図 8 で示される駆動パルスが、インクジェット記録ヘッド 25 のインク室に印加されたときのインク室内の圧力変化について、図 9 を参照して説明する

。先ず、拡大パルスW4aはその波形の立ち下がりでインク室の容積を拡大させ、内部のインクの圧力は負圧P1となる。そして、波形の立ち下がりから1ALの時間が経過すると、インク室内部のインクの圧力は固有振動により正圧P2になる。さらに、拡大パルスW4aが終わると、インク室が収縮してインクの圧力はP2からP3にさらに上昇し、インク室のインク吐出口からインクの吐出が開始される。

#### 【0060】

インクの吐出が開始されてからおよそ0.5ALの時間が経過すると、インク室内のインクの圧力は固有振動により負圧P4に転じる。そして、拡大パルスW4aの立ち上がりから1AL経過した時点で、インクの吐出が終了する。その時点で休止時間W4bが終了し、収縮パルスW4cの立ち上がりによってインク室は収縮し、インク室の負圧状態はP5からP6に緩和される。

#### 【0061】

収縮パルスW4cの立ち上がりから1AL経過した時点では、インクの圧力は正圧P7になっている。その時点で収縮パルスW4cが立ち下がり、収縮していたインク室が元の状態に戻り、インク室の圧力がほとんど0になる。このように、図4に示す駆動パルスをインクジェット記録ヘッドのインク室に与えることにより、クロストークを発生しやすいインクの固有振動周波数をもつ残留圧力振動をほぼ0にすることができる。

#### 【0062】

また、駆動パルスとして、図10に示すような駆動パルスW6を使用してもよい。この駆動パルスW6は、拡大パルスW6aの中心と収縮パルスW6cの中心との時間差を2ALに保ったまま、収縮パルスW6cのパルス時間幅を狭めたもので、その分休止時間W6bは1ALよりも長くなる。

#### 【0063】

このような駆動パルスW6は、例えば、拡大パルスW6aにより発生する圧力振動が収縮パルスW6cを印加する時点で減衰しているようなヘッドの場合に有効であり、このようなヘッドに対しては、より一層残留圧力振動を減衰させることができるという効果を奏する。

## 【0064】

次いで、本発明に係る活性光線硬化型インクについて、その詳細を説明する。

本発明においては、活性光線硬化型インクが、ラジカル重合性モノマー及びラジカル開始剤を含有することが、一つの特徴である。

## 【0065】

本発明で用いることのできるラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であればどのようなものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態をもつものが含まれる。ラジカル重合性化合物は1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。

## 【0066】

ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩、エステル、ウレタン、アミドや無水物、アクリロニトリル、スチレン、さらに種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミ

ド、エポキシアクリレート等のアクリル酸誘導体、メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリル誘導体、その他、アリルグリシジルーエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物の誘導体が挙げられ、さらに具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成社)；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品もしくは業界で公知のラジカル重合性ないし架橋性のモノマー、オリゴマー及びポリマーを用いることができる。上記ラジカル重合性化合物の添加量は好ましくは1～97質量%であり、より好ましくは30～95質量%である。

#### 【0067】

本発明で用いることのできるラジカル重合開始剤としては、特公昭59-1281号、特公昭61-9621号、及び特開昭60-60104号等の各公報記載のトリアジン誘導体、特開昭59-1504号及び特開昭61-243807号等の各公報に記載の有機過酸化物、特公昭43-23684号、特公昭44-6413号、特公昭44-6413号及び特公昭47-1604号等の各公報並びに米国特許第3,567,453号明細書に記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2,848,328号、同第2,852,379号及び同2,940,853号各明細書に記載の有機アジド化合物、特公昭36-22062号、特公昭37-13109号、特公昭38-18015号、特公昭45-9610号等の各公報に記載のオルト-キノンジアジド類、特公昭55-39162号、特開昭

59-14023号等の各公報及び「マクロモレキュルス (Macromolecules)、第10巻、第1307頁(1977年)に記載の各種オニウム化合物、特開昭59-142205号公報に記載のアゾ化合物、特開平1-54440号公報、ヨーロッパ特許第109,851号、ヨーロッパ特許第126,712号等の各明細書、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス」(J. Imag. Sci.)」、第30巻、第174頁(1986年)に記載の金属アレン錯体、特願平4-56831号明細書及び特願平4-89535号明細書に記載の(オキソ)スルホニウム有機ホウ素錯体、特開昭61-151197号公報に記載のチタノセン類、「コーディネーション・ケミストリー・レビュー (Coordination Chemistry Review)」、第84巻、第85~第277頁(1988年)及び特開平2-182701号公報に記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体、特開平3-209477号公報に記載の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、四臭化炭素や特開昭59-107344号公報記載の有機ハロゲン化合物等が挙げられる。これらの重合開始剤はラジカル重合可能なエチレン不飽和結合を有する化合物100質量部に対して0.01から10質量部の範囲で含有されるのが好ましい。

#### 【0068】

本発明においては、活性光線硬化型インクが、カチオン重合性モノマー及び酸発生剤を含有することが一つの特徴である。

#### 【0069】

本発明に係るカチオン重合性モノマーとしては、オキセタン化合物またはエポキシ化合物であることが好ましい。

#### 【0070】

次いで、本発明に係るオキセタン化合物について説明する。

本発明においては、オキセタン化合物として、下記一般式(1)で表される、オキセタン環を分子中に少なくとも1つ有する化合物が好ましく用いられる。

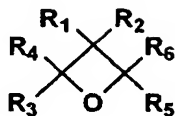
#### 【0071】

《2位が置換されているオキセタン環を有する化合物》

#### 【0072】

## 【化1】

## 一般式(1)



## 【0073】

式中、 $R_1 \sim R_6$ は、各々水素原子または置換基を表す。但し、 $R_3 \sim R_6$ で表される基の少なくとも一つは置換基である。

## 【0074】

一般式(1)において、 $R_1 \sim R_6$ で各々表される置換基としては、例えば、フッ素原子、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等)、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、フリル基またはチエニル基を表す。また、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

## 【0075】

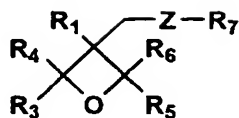
《分子中に1個のオキセタン環を有する化合物》

更に、上記一般式(1)の中でも、下記一般式(2)～(5)で各々表されるオキセタン環を有する化合物が好ましく用いられる。

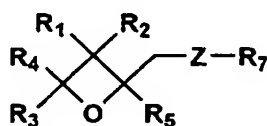
## 【0076】

## 【化2】

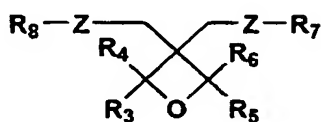
## 一般式(2)



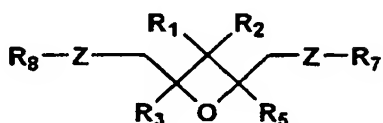
## 一般式(3)



## 一般式(4)



## 一般式(5)



## 【0077】

式中、 $R_1 \sim R_6$ は、水素原子または置換基を表し、 $R_7$ 、 $R_8$ は、各々置換基を表し、 $Z$ は、各々独立で、酸素または硫黄原子、あるいは主鎖に酸素または硫黄原子を含有してもよい2価の炭化水素基を表す。

## 【0078】

一般式(2)～(5)において、 $R_1 \sim R_6$ で各々表される置換基は、前記一般式(1)の $R_1 \sim R_6$ で各々表される置換基と同義である。

## 【0079】

一般式(2)～(5)において、 $R_7$ 、 $R_8$ で各々表される置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基またはブ

チル基等)、炭素数 1～6 個のアルケニル基(例えば、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基または 3-ブテニル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、アラルキル基(例えば、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基等)、炭素数 1～6 個のアシル基(例えば、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基またはペンチルカルボニル基等)、炭素数 1～6 個のアルコキシカルボニル基(例えば、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、炭素数 1～6 個のアルキルカルバモイル基(例えば、プロピルカルバモイル基、ブチルペンチルカルバモイル基等)、アルコキシカルバモイル基(例えば、エトキシカルバモイル基等)を表す。

#### 【0080】

一般式(2)～(5)において、Zで表される、酸素または硫黄原子、あるいは主鎖に酸素または硫黄原子を含有してもよい2価の炭化水素基としては、アルキレン基(例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等)、アルケニレン基(例えば、ビニレン基、プロペニレン基等)、アルキニレン基(例えば、エチニレン基、3-ペンチニレン基等)が挙げられ、また、前記のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基の炭素原子は、酸素原子や硫黄原子に置き換わっていてもよい。

#### 【0081】

上記の置換基の中でも、R<sub>1</sub>が低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)が好ましく、特に好ましく用いられるのは、エチル基である。また、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>としては、プロピル基、ブチル基、フェニル基またはベンジル基が好ましく、Zは、酸素または硫黄原子を含まない炭化水素基(アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基等)が好ましい。

#### 【0082】

《分子中に2個以上のオキセタン環を有する化合物》

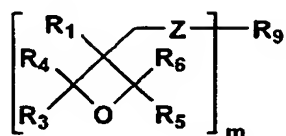


また、本発明では、下記一般式（６）、（７）で表わされるような、分子中に２個以上のオキセタン環を有する化合物を用いることが出来る。

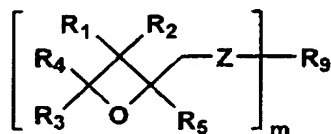
【００８３】

【化３】

一般式(6)



一般式(7)



【００８４】

式中、Zは、前記一般式（２）～（５）において用いられる基と同義であり、mは、２、３または４を表す。R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は、水素原子、フッ素原子、炭素数１～６個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）、炭素数１～６個のフルオロアルキル基、アリル基、アリアル基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）またはフリル基を表す。但し、一般式（６）においては、R<sub>3</sub>～R<sub>6</sub>の少なくとも一つは置換基である。

【００８５】

式中、R<sub>9</sub>は、炭素数１～１２の線形または分岐アルキレン基、線形または分岐ポリ（アルキレンオキシ）基、または、下記一般式（９）、（１０）及び（１１）からなる群から選択される２価の基を表す。

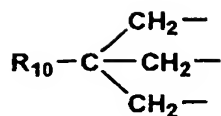
【００８６】

上記の炭素数１～１２の分岐アルキレン基の一例としては、下記一般式（８）で表されるアルキレン基が好ましく用いられる。

【００８７】

## 【化4】

## 一般式(8)



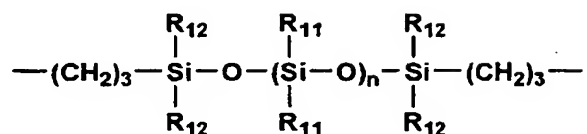
## 【0088】

式中、 $\text{R}_{10}$ は、低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。

## 【0089】

## 【化5】

## 一般式(9)



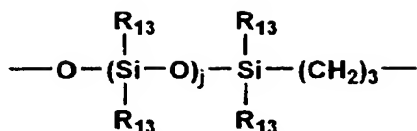
## 【0090】

式中、 $n$ は0または1～2000の整数を表し、 $\text{R}_{12}$ は、炭素数1～10個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等）を表し、 $\text{R}_{11}$ は、炭素数1～10個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等）または、下記一般式(12)で表される基を表す。

## 【0091】

## 【化6】

## 一般式(12)



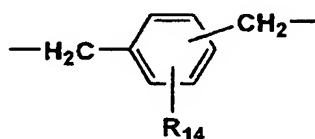
## 【0092】

式中、j は0または1～100の整数を表し、R<sub>13</sub>は、炭素数1～10個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等）を表す。

## 【0093】

## 【化7】

## 一般式(10)



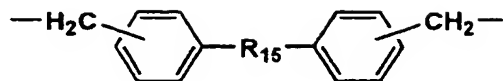
## 【0094】

式中、R<sub>14</sub>は、水素原子、炭素数1～10個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等）、炭素数1～10個のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等）またはカルボキシル基を表す。

## 【0095】

## 【化 8】

## 一般式(11)



## 【0096】

式中、 $R_{15}$ は、酸素原子、硫黄原子、 $\text{—NH—}$ 、 $\text{—SO—}$ 、 $\text{—SO}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—C(CH}_3)_2\text{—}$ 、または、 $\text{—C(CF}_3)_2\text{—}$ を表す。

## 【0097】

本発明で使用されるオキセタン環を有する化合物の好ましい部分構造の態様としては、例えば、上記一般式(6)、(7)において、 $R_1$ が低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)であることが好ましく、特に好ましくは、エチル基である。また、 $R_9$ としては、ヘキサメチレン基または、上記一般式(10)において、 $R_{14}$ が水素原子であるものが好ましく用いられる。

## 【0098】

上記一般式(8)において、 $R_{10}$ がエチル基、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ が、各々メチル基、 $Z$ が、酸素または硫黄原子を含まない炭化水素基が好ましい。

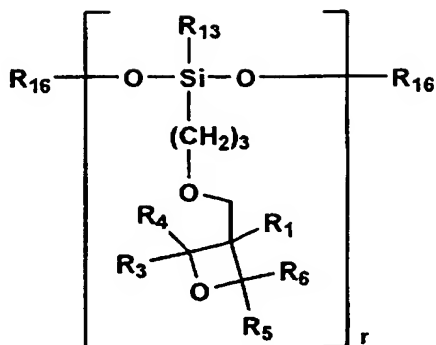
## 【0099】

更に、本発明に係るオキセタン環を有する化合物の好ましい態様の一例としては、下記一般式(13)で表される化合物が挙げられる。

## 【0100】

## 【化 9】

## 一般式(13)



## 【0101】

式中、 $r$  は 25 ～ 200 の整数であり、 $R_{16}$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等）またはトリアルキルシリル基を表す。 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は、各々、上記一般式（1）において、 $R_1 \sim R_6$  で各々表される置換基と同義である。但し、 $R_3 \sim R_6$  の少なくとも一つは置換基である。

## 【0102】

以下、本発明に係る 2 位が置換されているオキセタン環を有する化合物の具体例を例示化合物 1 ～ 15 として示すが、本発明はこれらに限定されない。

## 【0103】

- 1: trans-3-tert-ブチル-2-フェニルオキセタン
- 2: 3, 3, 4, 4-テトラメチル-2, 2-ジフェニルオキセタン
- 3: ジ [3-エチル (2-メトキシ-3-オキセタニル)] メチルエーテル
- 4: 1, 4-ビス (2, 3, 4, 4-テトラメチル-3-エチル-オキセタニル) ブタン
- 5: 1, 4-ビス (3-メチル-3-エチルオキセタニル) ブタン
- 6: ジ (3, 4, 4-トリメチル-3-エチルオキセタニル) メチルエーテル
- 7: 3- (2-エチル-ヘキシルオキシメチル) -2, 2, 3, 4-テトラメチルオキセタン

8:2-(2-エチル-ヘキシルオキシ)-2,3,3,4,4-ペンタメチル-オキセタン

9:4,4'-ビス[(2,4-ジメチル-3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビフェニル

10:1,7-ビス(2,3,3,4,4-ペンタメチル-オキセタニル)ヘプタン)

11:オキセタニル シルセスキオキサン

12:2-メトキシ-3,3-ジメチルオキセタン

13:2,2,3,3-テトラメチルオキセタン

14:2-(4-メトキシフェニル)-3,3-ジメチルオキセタン

15:ジ(2-(4-メトキシフェニル)-3-メチルオキセタン-3-イル)エーテル

本発明に係る少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物の合成は、下記に記載の文献を参考に合成することができる。

#### 【0104】

(1) Hu Xianming, Richard M. Kellogg, Synthesis, 533~538, May (1995)

(2) A. O. Fitton, J. Hill, D. Ejane, R. Miller, Synth., 12, 1140 (1987)

(3) Toshiro Imai and Shinya Nishida, Can. J. Chem. Vol. 59, 2503~2509 (1981)

(4) Nobujiro Shimizu, Shintaro Yamaoka, and Yuho Tsuno, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 3853~3854 (1983)

(5) Walter Fisher and Cyril A. Grob, Helv. Chim. Acta., 61, 2336 (1978)

(6) Chem. Ber. 101, 1850 (1968)

(7) "Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings", Part Tw

o, Chapter IX, Interscience Publishers  
, John Wiley & Sons, New York (1964)

(8) Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 1653 (1988)

(9) Pure Appl. Chem., A29 (10), 915 (1992  
)

(10) Pure Appl. Chem., A30 (2 & 3), 18  
9 (1993)

(11) 特開平6-16804号公報

(12) ドイツ特許第1,021,858号明細書

本発明に係る、少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物の光硬化性インク中の含有量は、1質量%~97質量%が好ましくは、より好ましくは30質量%~95質量%である。

#### 【0105】

また、本発明に係る少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物は、単独で用いても良いが、構造の異なる2種を併用してもよく、また、後述する、光重合性モノマーや重合性モノマー等の光重合性化合物等を併用して使用することができる。併用する場合、混合比は、少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物が混合物中、10質量%~98質量%になるように調製することが好ましく、また、その他の光重合性モノマーや重合性モノマー等の光重合性化合物が2質量%~90質量%になるように調整することが好ましい。

#### 【0106】

##### 《3位のみに置換基を有するオキセタン化合物》

本発明では、上記の2位に置換基を有するオキセタン化合物と、従来公知のオキセタン化合物とを併用することが出来るが、中でも、3位のみに置換基を有するオキセタン化合物が好ましく併用できる。

#### 【0107】

ここで、3位のみに置換基を有するオキセタン化合物としては、例えば、特開2001-220526号公報、同2001-310937号公報に紹介されて

いるような公知のものを使用することが出来る。

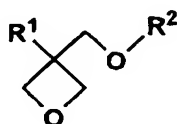
【0108】

3位の上に置換基を有する化合物としては、下記一般式(14)で示される化合物が挙げられる。

【0109】

【化10】

一般式(14)



【0110】

一般式(14)において、R¹は水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。R²は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素数2～6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、またはエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等の炭素数2～6個のN-アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、得られるが粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ましい。

【0111】

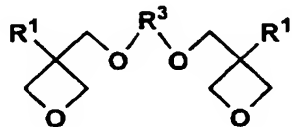


2 個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式 (15) で示される化合物等が挙げられる。

【0112】

【化11】

一般式(15)



【0113】

一般式 (15) において、 $R^1$ は、上記一般式 (14) におけるそれと同様の基である。 $R^3$ は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状または分枝状アルキレン基、ポリ (エチレンオキシ) 基、ポリ (プロピレンオキシ) 基等の線状または分枝状ポリ (アルキレンオキシ) 基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状または分枝状不飽和炭化水素基、またはカルボニル基またはカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基等である。

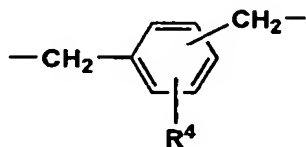
【0114】

又、 $R^3$ としては、下記一般式 (16)、(17) 及び (18) で示される基から選択される多価基も挙げることが出来る。

【0115】

【化12】

一般式(16)



【0116】

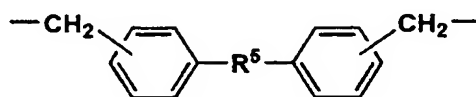
一般式 (16) において、 $R^4$ は、水素原子やメチル基、エチル基、プロピル

基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、またはカルバモイル基である。

【0117】

【化13】

一般式(17)



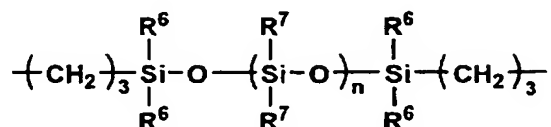
【0118】

一般式(17)において、R<sup>5</sup>は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、SO<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、またはC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を表す。

【0119】

【化14】

一般式(18)



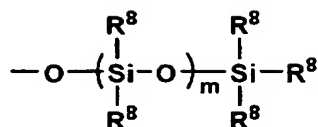
【0120】

一般式(18)において、R<sup>6</sup>は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。nは0～2000の整数である。R<sup>7</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。R<sup>7</sup>としては、更に、下記一般式(19)で示される基から選択される基も挙げることが出来る。

【0121】

## 【化15】

## 一般式(19)



## 【0122】

一般式(19)において、 $R^8$ は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 $m$ は0～100の整数である。

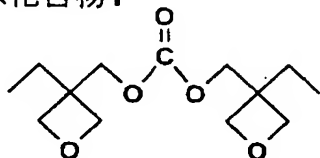
## 【0123】

2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

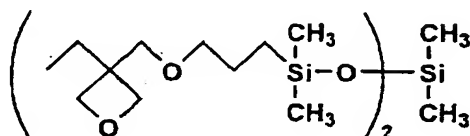
## 【0124】

## 【化16】

## 例示化合物1



## 例示化合物2



## 【0125】

例示化合物1は、前記一般式(15)において、 $R^1$ がエチル基、 $R^3$ がカルボキシル基である化合物である。又、例示化合物2は、前記一般式(15)において、 $R^1$ がエチル基、 $R^3$ が前記一般式(18)で $R^6$ 及び $R^7$ がメチル基、 $n$ が1

である化合物である。

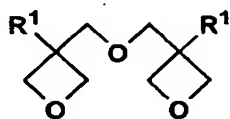
【0126】

2個のオキセタン環を有する化合物において、上記の化合物以外の好ましい例としては、下記一般式(20)で示される化合物がある。一般式(20)において、 $R^1$ は、前記一般式(14)の $R^1$ と同義である。

【0127】

【化17】

一般式(20)



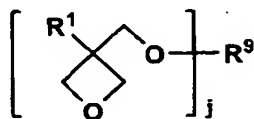
【0128】

又、3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(21)で示される化合物が挙げられる。

【0129】

【化18】

一般式(21)



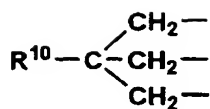
【0130】

一般式(21)において、 $R^1$ は、前記一般式(14)における $R^1$ と同義である。 $R^9$ としては、例えば、下記A～Cで示される基等の炭素数1～12の分枝状アルキレン基、下記Dで示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基または下記Eで示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。 $j$ は、3または4である。

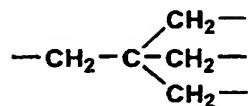
【0131】

## 【化19】

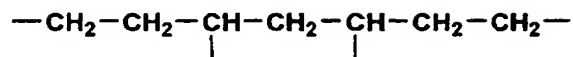
A



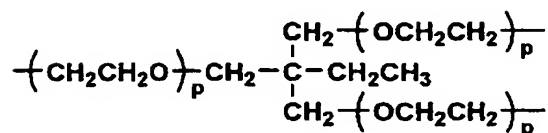
B



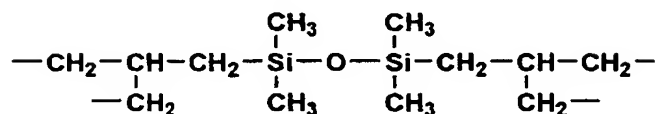
C



D



E



## 【0132】

上記Aにおいて、R<sup>10</sup>はメチル基、エチル基またはプロピル基等の低級アルキル基である。又、上記Dにおいて、pは1～10の整数である。

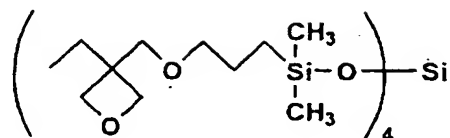
## 【0133】

3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、例示化合物3が挙げられる。

## 【0134】

## 【化20】

例示化合物3



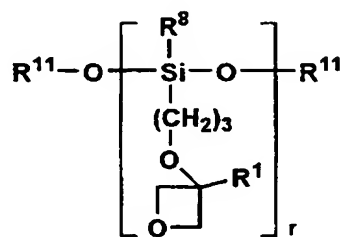
## 【0135】

更に、上記説明した以外の1～4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記一般式(22)で示される化合物が挙げられる。

## 【0136】

## 【化21】

一般式(22)



## 【0137】

一般式(22)において、 $R^8$ は前記一般式(19)の $R^8$ と同義である。 $R^{11}$ はメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数1～4のアルキル基またはトリアルキルシリル基であり、 $r$ は1～4である。

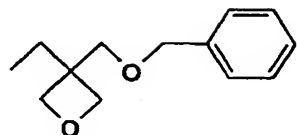
## 【0138】

本発明に係るオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す例示化合物4, 5, 6がある。

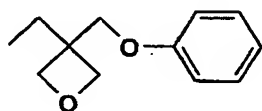
## 【0139】

## 【化 2 2】

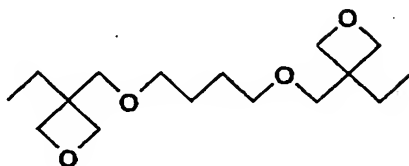
例示化合物4



例示化合物5



例示化合物6



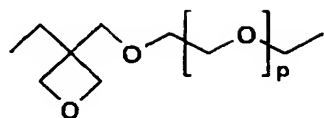
## 【0 1 4 0】

上述したオキセタン環を有する各化合物の製造方法は、特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えば、パティソン (D. B. Pattison, J. Am. Chem. Soc., 3455, 79 (1957)) が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。又、これら以外にも、分子量 1000～5000 程度の高分子量を有する 1～4 個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの具体的化合物例としては、以下の例示化合物 7、8、9 が挙げられる。

## 【0 1 4 1】

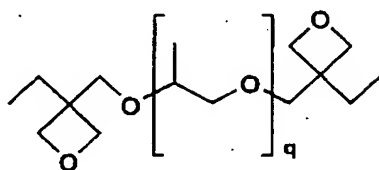
## 【化 2 3】

例示化合物7



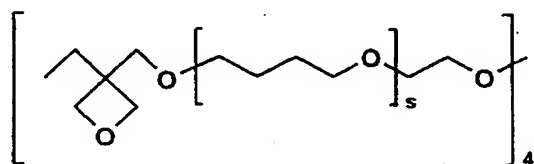
p:20~200

例示化合物8



q:15~100

例示化合物9



s:20~200

## 【0142】

本発明で用いることのできるカチオン重合性モノマー（以下、カチオン重合系光硬化樹脂ともいう）の一つとして、カチオン重合により高分子化の起こるエポキシタイプの紫外線硬化性プレポリマー、モノマーは、1分子内にエポキシ基を2個以上含有するプレポリマーを挙げることができ、例えば、脂環式ポリエポキシド類、多塩基酸のポリグリシジルエステル類、多価アルコールのポリグリシジルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオール of ポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオール of ポリグリシジルエーテル類の水素添加化合物類、ウレタンポリエポキシ化合物類およびエポキシ化ポリブタジエン類等を挙げることができる。これらのプレポリマーは、その一種を単独で使用することもできるし、また、その二種以上を混合して使用することもできる。

## 【0143】



カチオン重合性組成物中に含有されるカチオン重合性化合物としては、他に例えば、下記の(1) スチレン誘導体、(2) ビニルナフタレン誘導体、(3) ビニルエーテル類及び(4) N-ビニル化合物類を挙げることができる。

#### 【0144】

##### (1) スチレン誘導体

例えば、スチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、p-メチル- $\beta$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メトキシ- $\beta$ -メチルスチレン等

##### (2) ビニルナフタレン誘導体

例えば、1-ビニルナフタレン、 $\alpha$ -メチル-1-ビニルナフタレン、 $\beta$ -メチル-1-ビニルナフタレン、4-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メトキシ-1-ビニルナフタレン等

##### (3) ビニルエーテル類

例えば、イソブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、p-メチルフェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル、 $\alpha$ -メチルフェニルビニルエーテル、 $\beta$ -メチルイソブチルビニルエーテル、 $\beta$ -クロロイソブチルビニルエーテル等

##### (4) N-ビニル化合物類

例えばN-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルインドール、N-ビニルピロール、N-ビニルフェノチアジン、N-ビニルアセトアニリド、N-ビニルエチルアセトアミド、N-ビニルスクシンイミド、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール等。

#### 【0145】

本発明においては、エポキシ化合物の少なくとも1種が、エポキシ化脂肪酸エステルまたはエポキシ化脂肪酸グリセライドであることが好ましい。

#### 【0146】

本発明で用いることのできるエポキシ化脂肪酸エステル、エポキシ化脂肪酸グリセライドは、脂肪酸エステル、脂肪酸グリセライドにエポキシ基を導入したものであれば、特に制限はなく用いられる。

## 【0147】

エポキシ化脂肪酸エステルとしては、オレイン酸エステルをエポキシ化して製造されたもので、エポキシステアリン酸メチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル等が用いられる。また、エポキシ化脂肪酸グリセライドは、同様に、大豆油、アマニ油、ヒマシ油等をエポキシ化して製造されたもので、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ヒマシ油等が用いられる。

## 【0148】

不飽和脂肪酸を含む油脂をエポキシ化したエポキシ化油脂、例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ヒマシ油、エポキシ化サフラワー油など；不飽和脂肪酸のアルキルエステルをエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル；ジデシル-4, 5-エポキシテトラヒドロフタレート、ジイソデシル-4, 5-エポキシテトラヒドロフタレート、ジドデシル-4, 5-エポキシテトラヒドロフタレート、1, 2-エポキシシクロヘキセンなどのシクロヘキセン環をエポキシ化した化合物などが挙げられる。これらのエポキシ化合物は一種又は二種以上使用できる。これらのエポキシ化合物のうち、エポキシ化油脂が好ましく、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油が好ましい。

## 【0149】

また、本発明で用いることのできる芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えば、ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

## 【0150】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な

酸化剤でエポキシ化することによつて得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

#### 【0151】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは 1, 6-ヘキサンジオール、ジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

#### 【0152】

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシドおよび脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシドの 1 種を単独で使用してもよいが、2 種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

#### 【0153】

次いで、本発明に用いられる光酸発生剤について説明する。

光酸発生剤としては、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる（有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993 年）、187～192 ページ参照）。本発明に好適な化合物の例を以下に挙げる。

#### 【0154】

第 1 に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウムなどの芳香族オニウム化合物の  $B(C_6F_5)_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $Sb$

$\text{F}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 塩を挙げることができる。

【0 1 5 5】

本発明で用いることのできるオニウム化合物の具体的な例を、以下に示す。

【0 1 5 6】

.

.

.

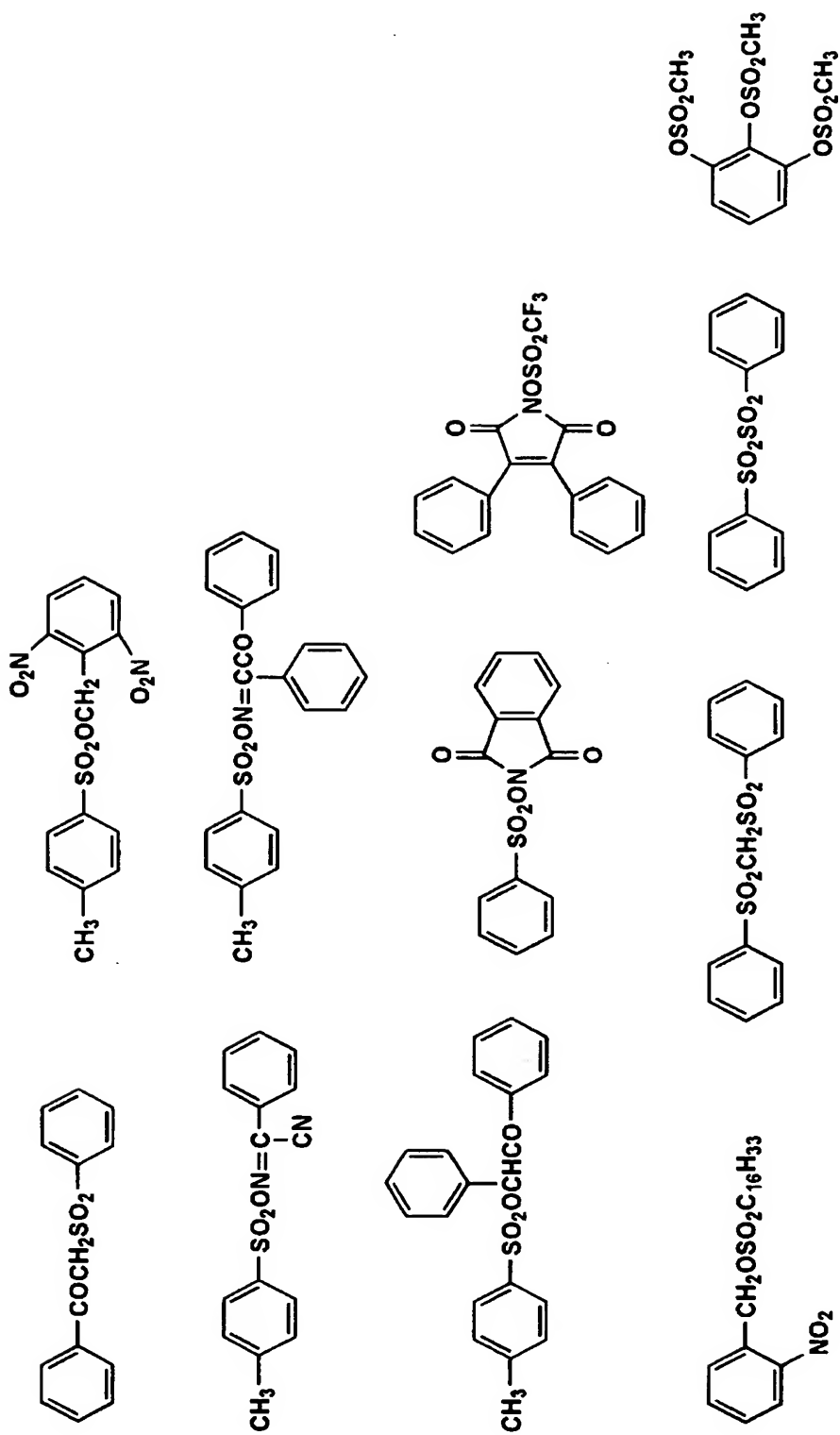
.



な化合物を、以下に例示する。

【 0 1 5 8 】

【化 25】



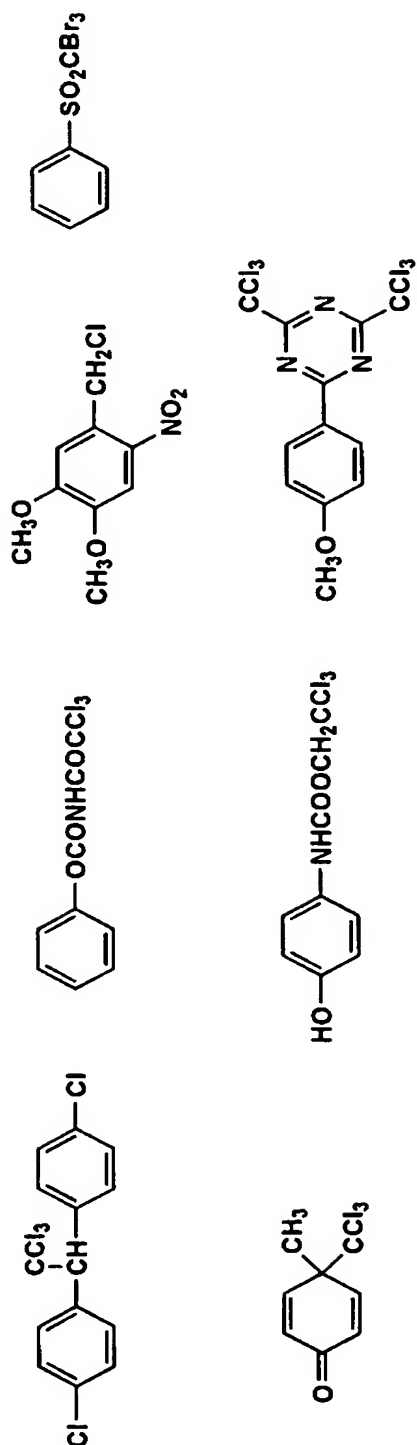
【0159】

第 3 に、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物も用いることができ、以下にその具体的な化合物を例示する。

【 0 1 6 0 】



【化 26】

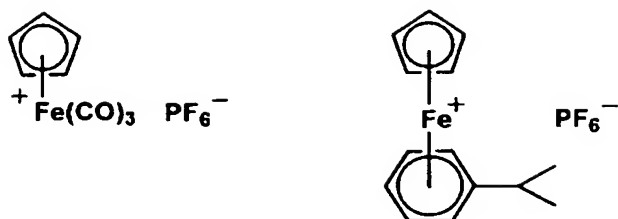


【0161】

第4に、鉄アレン錯体を挙げることができる。

【0162】

【化27】



【0163】

本発明に係るインクは、特開平8-248561号、特開平9-34106号をはじめとし、既に公知となっている活性光線の照射で発生した酸により新たに酸を発生する酸増殖剤を含有することが好ましい。酸増殖剤を用いることで、さらなる吐出安定性向上を可能とする。

【0164】

次いで、本発明に係る紫外線硬化型インクで用いる色材について説明する。

本発明に係るインクを着色する場合は、色材を添加する。色材としては、重合性化合物の主成分に溶解または分散できる各種色材を使用することができるが、耐候性の観点から顔料が好ましい。

【0165】

本発明で好ましく用いることのできる顔料を、以下に列挙する。

C. I Pigment Yellow-1、3、12、13、14、17、  
81、83、87、95、109、42、

C. I Pigment Orange-16、36、38、

C. I Pigment Red-5、22、38、48:1、48:2、4  
8:4、49:1、53:1、57:1、63:1、144、146、185、  
101、

C. I Pigment Violet-19、23、

C. I Pigment Blue-15:1、15:3、15:4、18、  
60、27、29、

C. I Pigment Green-7、36、

C. I Pigment White-6、18、21、

C. I Pigment Black-7、

また、本発明において、プラスチックフィルムのような透明基材での色の隠蔽性を上げる為に、白インクを用いることが好ましい。特に、軟包装印刷、ラベル印刷においては、白インクを用いることが好ましいが、吐出量が多くなるため、前述した吐出安定性、記録材料のカール・しわの発生の観点から、自ずと使用量に関しては制限がある。

#### 【0166】

上記顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。また、顔料の分散を行う際に、分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、高分子分散剤を用いることが好ましく、高分子分散剤としてはAvecia社のSolspenseシリーズが挙げられる。また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料100質量部に対し、1質量部～50質量部添加することが好ましい。分散媒体は、溶剤または重合性化合物を用いて行うが、本発明に用いる照射線硬化型インクでは、インク着弾直後に反応・硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤のVOCの問題が生じる。よって、分散媒体は溶剤では無く重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

#### 【0167】

顔料の分散は、顔料粒子の平均粒径を $0.08\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ とすることが好ましく、最大粒径は $0.3\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ となるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を適宜設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することができる。

#### 【0168】

本発明に係るインクにおいては、色材濃度としては、インク全体の1質量%乃至10質量%であることが好ましい。

#### 【0169】

本発明に係るインクには、上記説明した以外に様々な添加剤を用いることができる。例えば、インク組成物の保存性を高めるため、重合禁止剤を200ppm～20000ppm添加することができる。紫外線硬化型のインクは、加熱、低粘度化して射出することが好ましいので、熱重合によるヘッド詰まりを防ぐためにも重合禁止剤を入れることが好ましい。この他にも、必要に応じて、界面活性剤、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することが出来る。記録媒体との密着性を改善するため、極微量の有機溶剤を添加することも有効である。この場合、耐溶剤性やVOCの問題が起こらない範囲での添加が有効であり、その使用量は0.1%～5%の範囲であり、好ましくは0.1%～3%である。

#### 【0170】

##### 《画像形成方法》

本発明の画像形成方法について、前述した事項の除く項目について説明する。

#### 【0171】

本発明の画像形成方法においては、上記のインク組成物をインクジェット記録方式により記録材料上に吐出、描画し、次いで紫外線などの活性光線を照射してインクを硬化させる方法が好ましい。

#### 【0172】

本発明では、記録材料上にインクが着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総インク膜厚が $2\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ であることが好ましい。スクリーン印刷分野の活性光線硬化型インクジェット記録では、総インク膜厚が $20\mu\text{m}$ を越えているのが現状であるが、記録材料が薄いプラスチック材料であることが多い軟包装印刷分野では、前述した記録材料のカール・皺の問題でだけでなく、印刷物全体のこし・質感が変わってしまうという問題が有るため、過剰な膜厚のインク吐出は好ましくない。

## 【0173】

尚、ここで「総インク膜厚」とは記録材料に描画されたインクの膜厚の最大値を意味し、単色でも、それ以外の2色重ね（2次色）、3色重ね、4色重ね（白インクベース）のインクジェット記録方式で記録を行った場合でも総インク膜厚の意味するところは同様である。

## 【0174】

インクの吐出条件としては、記録ヘッド及びインクを35℃～100℃に加熱し、吐出することが吐出安定性の点で好ましい。活性光線硬化型インクは、温度変動による粘度変動幅が大きく、粘度変動はそのまま液滴サイズ、液滴射出速度に大きく影響を与え、画質劣化を起こすため、インク温度を上げながらその温度を一定に保つことが必要である。インク温度の制御幅としては、設定温度±5℃、好ましくは設定温度±2℃、更に好ましくは設定温度±1℃である。

## 【0175】

また、本発明では、各ノズルより吐出する液滴量が2 p l～15 p lであることが好ましい。

## 【0176】

本来、高精細画像を形成するためには、液滴量がこの範囲であることが必要であるが、この液滴量で吐出する場合、前述した吐出安定性が特に厳しくなる。本発明によれば、インクの液滴量が2 p l～15 p lのような小液滴量で吐出を行っても吐出安定性は向上し、高精細画像が安定して形成出来る。

## 【0177】

本発明の画像形成方法においては、活性光線の照射条件として、インク着弾後0.001秒～2.0秒の間に活性光線が照射されることが好ましく、より好ましくは0.001秒～1.0秒である。高精細な画像を形成するためには、照射タイミングが出来るだけ早いことが特に重要となる。

## 【0178】

活性光線の照射方法として、その基本的な方法が特開昭60-132767号公報に開示されている。これによると、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間を置い

て行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。米国特許第6, 145, 979号明細書では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法や、コリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。本発明の画像形成方法においては、これらの何れの照射方法も用いることが出来る。

#### 【0179】

また、活性光線を照射を2段階に分け、まずインク着弾後0.001～2.0秒の間に前述の方法で活性光線を照射し、かつ、全印字終了後、更に活性光線を照射する方法も好ましい態様の1つである。活性光線の照射を2段階に分けることで、よりインク硬化の際に起こる記録材料の収縮を抑えることが可能となる。

#### 【0180】

従来、UVインクジェット方式では、インク着弾後のドット広がり、滲みを抑制のために、光源の総消費電力が1kW・hrを超える高照度の光源が用いられるのが通常であった。しかしながら、これらの光源を用いると、特に、シュリンクラベルなどへの印字では、記録材料の収縮があまりにも大きく、実質上使用出来ないのが現状であった。

#### 【0181】

本発明においては、更に活性光線を照射する光源の総消費電力が1kW・hr未満であることが好ましい。総消費電力が1kW・hr未満の光源の例としては、蛍光管、冷陰極管、LEDなどがあるが、これらに限定されない。総消費電力は光源の駆動、照射に要する電力の総計であるが、本発明によれば上記のように少ない電力であっても文字品質に優れ、色混じりの発生がなく、高精細な画像を非常に安定に記録することができるインクジェット記録が可能となる。

#### 【0182】

次いで、本発明の印刷物について説明する。

本発明の印刷物は、非吸収性記録材料上に、本発明の画像形成方法及び／または本発明に記載の画像形成装置を用いて、作製されることが特徴である。

#### 【0183】

ここでいう非吸収性とは、インク組成物（単にインクともいう）を吸収しない

と言う意味であり、本発明においては、下記に示すようなブリストウ法におけるインク転移量が、 $0.1\text{ ml/mm}^2$ 未満であり、実質的に $0\text{ ml/mm}^2$ であるようなものを非吸収性記録材料と定義する。

#### 【0184】

本発明でいうブリストウ法とは、短時間での紙及び板紙の液体吸収挙動を測定する方法であり、詳しくは、J. T A P P I 紙パルプ試験方法 No. 51-87 紙又は板紙の液体吸収性試験方法（ブリストウ法）に準じて測定し、接触時間 40 秒におけるインク転移量（ $\text{ml/m}^2$ ）で表される。なお、上記の測定方法では、測定に純水（イオン交換水）が使用されているが、測定面積の判別を容易にするために、本発明においては、2%未満の水溶性染料を含有させてもよい。

#### 【0185】

具体的な測定方法の一例を、以下に説明する。

インク転移量の測定法としては、記録媒体を  $25^{\circ}\text{C}$ 、50%RH の雰囲気下で 12 時間以上放置した後、例えば、熊谷理機工業株式会社製の液体動的吸収性試験機である B r i s t o w 試験機 II 型（加圧式）を用いて測定する。測定に用いる液体は、測定精度を高めるため、市販の水系インクジェットインク（例えば、マゼンタインク）とし、規定の接触時間後に記録媒体上のマゼンタ染色された部分の面積を測定することにより、インク転移量を求めることができる。

#### 【0186】

本発明に係る非吸収性記録材料としては、通常のコート紙、コート紙などの他、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチックおよびそのフィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PET フィルム、OPS フィルム、OPP フィルム、ONy フィルム、PVC フィルム、PE フィルム、TAC フィルムを挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類などが使用できる。また、金属類や、ガラス類にも適用可能である。これらの記録材料の中でも、特に熱でシュリンク可能な、PET フィルム、OPS フィルム、OPP フィルム、ONy フィルム、PVC フィルムへ画像を形成する場合に本発明の構成は、有効となる。これらの基材は、インクの硬化収縮、硬化反

応時の発熱などにより、フィルムのカール、変形が生じやすいばかりでなく、インク膜が基材の収縮に追従し難い。

#### 【0187】

これら、各種プラスチックフィルムの表面エネルギーは大きく異なり、記録材料によってインク着弾後のドット径が変わってしまうことが、従来から問題となっていた。本発明の構成では、表面エネルギーの低いOPPフィルム、OPSフィルムや表面エネルギーの比較的大きいPETまでを含む、表面エネルギーが $35\text{ mJ/m}^2 \sim 60\text{ mJ/m}^2$ のような広範囲の記録材料に良好な高精細な画像を形成できるが、更に好ましくは、 $40\text{ mJ/m}^2 \sim 60\text{ mJ/m}^2$ の範囲の記録材料である。

#### 【0188】

本発明において、包装の費用や生産コスト等の記録材料のコスト、プリントの作製効率、各種のサイズのプリントに対応できる等の点で、長尺（ウェブ）な記録材料を使用する方が有利である。

#### 【0189】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

#### 【0190】

##### 実施例 1

##### 《インク組成物セットの調製》

表1～表4に記載の構成を有するインク組成物1～4を各々調製した。尚、表1はインク組成物セット1（固形インク）、表2はインク組成物セット2（ラジカル重合性化合物含有）、表3はインク組成物セット3（オキセタン化合物含有）、表4はインク組成物セット4（2-置換オキセタン化合物を含有）を各々示す。

#### 【0191】



【表 1】

| インク組成物<br>セット1<br>(比較例) | インク<br>種類 | インク組成(質量%) |      |     |      |      |      |              |
|-------------------------|-----------|------------|------|-----|------|------|------|--------------|
|                         |           | 色材         |      | *A  | NaOH | WAX  | ベヘン酸 | オレイン酸<br>アミド |
|                         |           | 種類         | 添加量  |     |      |      |      |              |
|                         | K         | 色材1        | 4.0  | 0.9 | 0.1  | 40.0 | 35.0 | 20.0         |
|                         | C         | 色材2        | 3.0  | 0.9 | 0.1  | 40.0 | 35.0 | 21.0         |
|                         | M         | 色材3        | 4.0  | 0.9 | 0.1  | 40.0 | 35.0 | 20.0         |
|                         | Y         | 色材4        | 3.0  | 0.9 | 0.1  | 40.0 | 35.0 | 21.0         |
|                         | W         | 色材5        | 12.0 | 0.9 | 0.1  | 40.0 | 25.0 | 22.0         |

【 0 1 9 2 】

【表 2】

| インク組成物<br>セット2<br>(本発明) | インク<br>種類 | インク組成 (質量%) |      |            |      |      |      |
|-------------------------|-----------|-------------|------|------------|------|------|------|
|                         |           | 色材          |      | ラジカル重合性化合物 |      |      | 開始剤1 |
|                         |           | 種類          | 添加量  | A          | B    | C    |      |
|                         | K         | 色材1         | 4.0  | 41.0       | 20.0 | 30.0 | 5.0  |
|                         | C         | 色材2         | 3.0  | 42.0       | 20.0 | 30.0 | 5.0  |
|                         | M         | 色材3         | 4.0  | 41.0       | 20.0 | 30.0 | 5.0  |
|                         | Y         | 色材4         | 3.0  | 42.0       | 20.0 | 30.0 | 5.0  |
|                         | W         | 色材5         | 12.0 | 33.0       | 20.0 | 30.0 | 5.0  |

【0193】

【表 3】

| インク<br>種類               | インク組成（質量％） |      |               |      |            |           |           |
|-------------------------|------------|------|---------------|------|------------|-----------|-----------|
|                         | 色材         |      | オキセタン<br>化合物I | 酸増殖剤 | 熱塩基<br>発生剤 | 光酸<br>発生剤 | 開始剤<br>助剤 |
|                         | 種類         | 添加量  |               |      |            |           |           |
| インク組成物<br>セット3<br>(本発明) | K 色材1      | 4.0  | 87.0          | 1.0  | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | C 色材2      | 3.0  | 83.0          | 1.0  | 2.0        | 10.0      | 1.0       |
|                         | M 色材3      | 4.0  | 87.0          | 1.0  | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | Y 色材4      | 3.0  | 88.0          | 1.0  | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | W 色材5      | 12.0 | 66.0          | 1.0  | 2.0        | 10.0      | 1.0       |

【0 1 9 4】

【表 4】

| インク組成物<br>セット4<br>(本発明) | インク<br>種類 | インク組成 (質量%) |      |               |      |            |           |           |
|-------------------------|-----------|-------------|------|---------------|------|------------|-----------|-----------|
|                         |           | 色材          |      | オキセタン<br>化合物2 | 酸増殖剤 | 熱塩基<br>発生剤 | 光酸<br>発生剤 | 開始剤<br>助剤 |
|                         |           | 種類          | 添加量  |               |      |            |           |           |
|                         | K         | 色材1         | 4.0  | 87.0          | 1.0  | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | C         | 色材2         | 3.0  | 83.0          | 1.0  | 2.0        | 10.0      | 1.0       |
|                         | M         | 色材3         | 4.0  | 87.0          | 1.0  | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | Y         | 色材4         | 3.0  | 88.0          | 1.0  | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | W         | 色材5         | 12.0 | 66.0          | 1.0  | 2.0        | 10.0      | 1.0       |

【0195】

表1～4に記載の各略称の詳細は、以下の通りである。

K：濃ブラックインク

C：濃シアンインク

M：濃マゼンタインク

Y：濃イエローインク

W：ホワイトインク

色材 1 : C. I. pigment Black-7

色材 2 : C. I. pigment Blue-15:3

色材 3 : C. I. pigment Red-57:1

色材 4 : C. I. pigment Yellow-13

色材 5 : 酸化チタン (アナターゼ型 平均粒径  $0.20\ \mu\text{m}$ )

\* A : ジメチルスルホコハク酸ナトリウム

WAX : パラフィンワックス 日本精蠟社製 155

ベヘン酸 : 和光純薬社製

オレイン酸アミド : 花王社製 脂肪酸アמיד ON

ラジカル重合性化合物 A : テトラエチレングリコールジアクリレート

ラジカル重合性化合物 B :  $\epsilon$  カプロラクタム変性ジペンタエリストルヘキサアクリレート

ラジカル重合性化合物 C : フェノキシエチルメタクリレート

開始剤 1 : チバガイギー社製 イルガキュアー 907

オキセタン化合物 1 : 東亜合成株式会社製 OXT 221

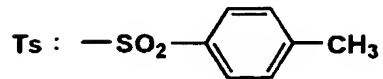
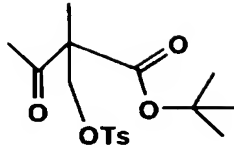
光酸発生剤 : 日本曹達社製 CS 5102

開始剤助剤 : 日本曹達社製 CI 7001

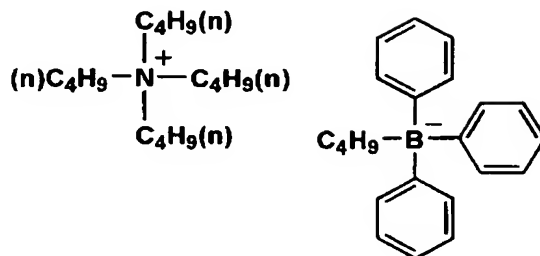
【0196】

## 【化 28】

酸増殖剤

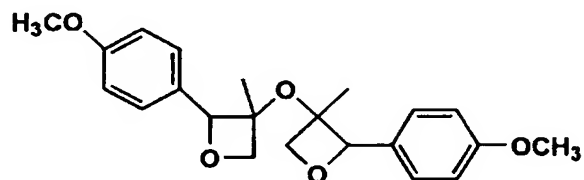


熱塩基発生剤



オキセタン化合物2

ジ(2-(4-メトキシフェニル)-3-メチルオキセタン-3-イル)エーテル



## 【0197】

《インクジェット画像形成方法》

〔インクジェット画像記録装置〕

ピエゾ型インクジェットノズルを備えた、図1に記載のようなインクジェット画像記録装置を用いた。

## 【0198】

記録ヘッドについては、前記図2～図10で詳述した構成からなるインク室隔壁を構成するアクチュエータを変形動作させてそのインク室の容積を拡大させる

拡大パルスと、該アクチュエータを変形動作させてそのインク室の容積を収縮させる収縮パルスとの間に、所定の休止時間を設けて該アクチュエータに印加する駆動信号を連続的に複数回発生する駆動信号発生手段を有し、該駆動信号発生手段からの駆動信号の複数回発生によりインク室の容積の拡大と収縮を繰り返し行い、インクノズルから複数のインク滴を連続的に吐出させるとともに、該休止時間を隣接するインク室間のクロストークを低下させる時間に設定したインクジェット記録ヘッドを用い、拡大パルスと収縮パルスとの間の休止時間を、その拡大パルスの中心とその収縮パルスの中心との時間差がインク室内のインクの固有振動周期に等しくなるように設定し、更に、インク室のインク温度を検出するインク温度検出手段を設け、このインク温度検出手段でインク温度を検出することにより、インク温度によるインクの固有振動周期の変化に応じて拡大パルスと収縮パルスとの間の休止時間を制御した。これを駆動制御方法1という。

#### 【0199】

##### 〔画像印字〕

上記調製した各インク組成物セットを、上記インクジェット画像記録装置に装填し、表5に示す表面エネルギーをもつ幅600mm、長さ1000mmの長尺の各記録材料へ、画像記録を連続して行い画像1～12を作成した。

#### 【0200】

また、上記の駆動信号制御方式に代えて、図11、図12に記載の駆動波形からなる方法（これを、駆動制御方法2と称す）により、インク組成セット1、4を用いて、表5に記載の記録材料上に画像記録を行って画像13～18を作成した。

#### 【0201】

インク供給系は、インクタンク、供給パイプ、ヘッド直前の前室インクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドからなり、前室タンクからヘッド部分まで断熱して、インク組成物セット1は120℃に、またインク組成物セット2～4は50℃の加温を行った。ピエゾヘッドは、2p1～15p1のマルチサイズドットを720dpi×720dpi（dpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。）の解像度で吐出できるよう駆動して、各インクを連続吐出した。着

弾した後、0. 1 秒後に、表 5 記載の照射条件で硬化処理を行った。記録後、トータルインク膜厚を測定したところ、2. 3  $\mu\text{m}$  ~ 1 3  $\mu\text{m}$  の範囲であった。尚、評価は温度 2 3  $^{\circ}\text{C}$ 、4 0 % R H に調整された場所で行った。

【 0 2 0 2 】



【表 5】

| 画像<br>番号 | インク<br>セット<br>番号 | 記録材料<br>種類 | 駆動制御<br>方法 | 照射条件           |          |     |             |                            |             | 備考 |                             |
|----------|------------------|------------|------------|----------------|----------|-----|-------------|----------------------------|-------------|----|-----------------------------|
|          |                  |            |            | 照射<br>光源<br>種類 | 照射方法     |     | 記録材料面上      |                            | 照射光源条件      |    |                             |
|          |                  |            |            |                | 照射<br>位置 | 光源  | ピーク波長<br>nm | 最高照度<br>mW/cm <sup>2</sup> | ピーク波長<br>nm |    | エネルギー<br>mJ/cm <sup>2</sup> |
| 1        | 1                | OPP        | 1          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 比較例                         |
| 2        | 1                | PET        | 1          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 比較例                         |
| 3        | 1                | 上質紙        | 1          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 比較例                         |
| 4        | 2                | OPP        | 1          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 本発明                         |
| 5        | 2                | PET        | 1          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 本発明                         |
| 6        | 2                | 上質紙        | 1          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 本発明                         |
| 7        | 3                | OPP        | 1          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 本発明                         |
| 8        | 3                | PET        | 1          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 本発明                         |
| 9        | 3                | 上質紙        | 1          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 本発明                         |
| 10       | 4                | OPP        | 1          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 本発明                         |
| 11       | 4                | PET        | 1          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 本発明                         |
| 12       | 4                | 上質紙        | 1          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 本発明                         |
| 13       | 4                | OPP        | 2          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 比較例                         |
| 14       | 4                | PET        | 2          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 比較例                         |
| 15       | 4                | 上質紙        | 2          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 比較例                         |
| 16       | 1                | OPP        | 2          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 比較例                         |
| 17       | 1                | PET        | 2          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 比較例                         |
| 18       | 1                | 上質紙        | 2          | A              | *1       | 線光源 | 310         | 8                          | 310         | 20 | 比較例                         |

\*1: 記録ヘッド両端より照射

## 【0203】

ここで、表 5 に記載の各記録材料の略称の詳細は、以下の通りである。

OPP: oriented polypropylene

PET: polyethylene terephthalate

また、表5に記載の照射光源の詳細は、以下の通りである。

#### 【0204】

照射光源A: 蛍光灯 (ニッポ電機社製特注品、電源消費電力1kw未満/時)

《インクジェット記録画像の評価》

上記画像形成方法で記録した各画像について、下記の各評価を行った。なお、各評価は、連続吐出した画像記録の1m後の試料、10m後の試料及び100m後の試料について行った。

#### 【0205】

(文字品質の評価)

YMC K各色目標濃度で6ポイントMS明朝体文字を印字し、その印字画像について文字のガサツキ及び各色1ドットの形状をルーペで拡大観察し、下記の評価基準に則り文字品質の評価を行った。

#### 【0206】

◎: ガサツキがなく、ドット形状も真円である

○: 僅かにガサツキが認められるが、ドット形状は真円である

△: ガサツキが認められ、ドット形状もやや乱れているが、許容の範囲である

×: ガサツキが認められ、ドット形状も悪く、実用上許容範囲外である

(色混じり(滲み)の評価)

720dpiで、Y、M、C、K各色1dotが隣り合うように印字し、隣り合う各色dotをルーペで拡大し、滲み具合を目視観察し、下記の基準に則り色混じりの評価を行った。

#### 【0207】

◎: 隣り合うdot形状が真円を保ち、滲みがない

○: 隣り合うdot形状はほぼ真円を保ち、ほとんど滲みがない

△: 隣り合うdotが少し滲んでいてdot形状が少しくずれているが、ギリ使えるレベル

×: 隣り合うdotが滲んで混じりあっており、使えないレベル

(印刷物しわ、カールの評価)

1 m、1 0 m及び1 0 0 m印刷した直後に、各印刷物について、照射・硬化によりしわやカールが発生していないかを目視観察し、下記の評価基準に則り評価した。

【0 2 0 8】

- ◎：しわやカールの発生が全くなく、極めて良好である
- ：しわやカールの発生が僅かに認められるが、良好である
- △：ややしわやカールの発生が認められるが、実用上許容の範囲にある
- ×：印刷物に強いしわやカールが認められ、実用上問題となる

以上により得られた各評価結果を、表 6 に示す。

【0 2 0 9】

【表 6】

| 試料<br>番号 | 1m   |      |            | 10m  |      |            | 100m |      |            | 備考  |
|----------|------|------|------------|------|------|------------|------|------|------------|-----|
|          | 文字品質 | 色混じり | しわ・<br>カール | 文字品質 | 色混じり | しわ・<br>カール | 文字品質 | 色混じり | しわ・<br>カール |     |
| 1        | △    | △    | ×          | ×    | △    | ×          | ×    | ×    | ×          | 比較例 |
| 2        | △    | △    | ×          | ×    | △    | ×          | ×    | ×    | ×          | 比較例 |
| 3        | △    | △    | ○          | ×    | △    | ○          | ×    | ×    | ○          | 比較例 |
| 4        | ○    | ○    | ○          | △    | ○    | ○          | △    | △    | △          | 本発明 |
| 5        | ○    | ○    | ○          | △    | ○    | ○          | △    | △    | △          | 本発明 |
| 6        | ○    | △    | ○          | △    | △    | ○          | △    | △    | △          | 本発明 |
| 7        | ○    | ○    | ○          | ○    | ○    | ○          | △    | ○    | ○          | 本発明 |
| 8        | ○    | ○    | ○          | ○    | ○    | ○          | △    | ○    | ○          | 本発明 |
| 9        | ○    | ○    | ○          | △    | ○    | ○          | △    | △    | ○          | 本発明 |
| 10       | ○    | ○    | ○          | ○    | ○    | ○          | △    | ○    | ○          | 本発明 |
| 11       | ○    | ○    | ○          | ○    | ○    | ○          | △    | ○    | ○          | 本発明 |
| 12       | ○    | ○    | ○          | △    | ○    | ○          | △    | △    | ○          | 本発明 |
| 13       | ○    | △    | ○          | △    | △    | ○          | ×    | △    | ○          | 比較例 |
| 14       | ○    | △    | ○          | △    | △    | ○          | ×    | △    | ○          | 比較例 |
| 15       | ○    | △    | ○          | △    | △    | ○          | ×    | ×    | ○          | 比較例 |
| 16       | △    | △    | ×          | △    | △    | ×          | ×    | ×    | ×          | 比較例 |
| 17       | △    | △    | ×          | △    | △    | ×          | ×    | ×    | ×          | 比較例 |
| 18       | △    | △    | ○          | △    | △    | ○          | ×    | ×    | ○          | 比較例 |

## 【0210】

表 6 より、本発明に係るインク組成物セットを用いた画像形成方法は、文字品質に優れ、色混じりのない、高精細な画像を記録することができ、且つ、印刷物のしわやカールの発生が無いことが明らかである。

## 【0211】

## 実施例 2

表7～表11に記載のインク組成物セット5～9を各々調製した。尚、表7はインク組成物セット5（固形インク）、表8はインク組成物セット6（エポキシ化合物とオキセタン化合物を併用したインク）、表9はインク組成物セット7（エポキシ化合物とオキセタン化合物を併用したインク）、表10はインク組成物8（エポキシ化合物とオキセタン化合物を併用したインク）、表11はインク組成物セット9（エポキシ化合物と2置換オキセタン化合物を併用したインク）を各々示す。

【0212】

【表7】

| インク<br>種類               | インク組成（質量％） |     |      |      |      |                      |
|-------------------------|------------|-----|------|------|------|----------------------|
|                         | 色材         |     | *A   | NaOH | WAX  | べへン酸<br>オレイン酸<br>アミド |
|                         | 種類         | 添加量 |      |      |      |                      |
| インク組成物<br>セット5<br>(比較例) | K          | 色材1 | 4.0  | 0.1  | 40.0 | 20.0                 |
|                         | C          | 色材2 | 3.0  | 0.1  | 40.0 | 20.0                 |
|                         | M          | 色材3 | 4.0  | 0.1  | 40.0 | 20.0                 |
|                         | Y          | 色材4 | 3.0  | 0.1  | 40.0 | 20.0                 |
|                         | W          | 色材5 | 12.0 | 0.1  | 32.0 | 20.0                 |

【 0 2 1 3 】

【表 8】

| インク組成物<br>セット6<br>(本発明) | インク<br>種類 | インク組成 (質量%) |      |               |              |            |           |           |
|-------------------------|-----------|-------------|------|---------------|--------------|------------|-----------|-----------|
|                         |           | 色材          |      | オキセタン<br>化合物1 | エポキシ<br>化合物1 | 熱塩基<br>発生剤 | 光酸<br>発生剤 | 開始剤<br>助剤 |
|                         |           | 種類          | 添加量  |               |              |            |           |           |
|                         | K         | 色材1         | 4.0  | 68.0          | 20.0         | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | C         | 色材2         | 3.0  | 64.0          | 20.0         | 2.0        | 10.0      | 1.0       |
|                         | M         | 色材3         | 4.0  | 68.0          | 20.0         | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | Y         | 色材4         | 3.0  | 69.0          | 20.0         | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | W         | 色材5         | 20.0 | 47.0          | 20.0         | 2.0        | 10.0      | 1.0       |

【 0 2 1 4 】

【表 9】

| インク組成物<br>セット7<br>(本発明) | インク<br>種類 | インク組成 (質量%) |      |                |      |              |            |           |           |
|-------------------------|-----------|-------------|------|----------------|------|--------------|------------|-----------|-----------|
|                         |           | 色材          |      | オキセタン<br>化合物 1 | 酸増殖剤 | エポキシ<br>化合物2 | 熱塩基<br>発生剤 | 光酸<br>発生剤 | 開始剤<br>助剤 |
|                         |           | 種類          | 添加量  |                |      |              |            |           |           |
|                         | K         | 色材1         | 4.0  | 67.0           | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | C         | 色材2         | 3.0  | 63.0           | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 10.0      | 1.0       |
|                         | M         | 色材3         | 4.0  | 67.0           | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | Y         | 色材4         | 3.0  | 68.0           | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | W         | 色材5         | 20.0 | 46.0           | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 10.0      | 1.0       |

【 0 2 1 5 】

【表 10】

| インク組成物<br>セット8<br>(本発明) | インク種類 | インク組成 (質量%) |      |               |      |              |            |           |           |
|-------------------------|-------|-------------|------|---------------|------|--------------|------------|-----------|-----------|
|                         |       | 色材          |      | オキセタン<br>化合物1 | 酸増殖剤 | エポキシ<br>化合物3 | 熱塩基<br>発生剤 | 光酸<br>発生剤 | 開始剤<br>助剤 |
|                         |       | 種類          | 添加量  |               |      |              |            |           |           |
|                         | K     | 色材1         | 4.0  | 67.0          | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | C     | 色材2         | 3.0  | 63.0          | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 10.0      | 1.0       |
|                         | M     | 色材3         | 4.0  | 67.0          | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | Y     | 色材4         | 3.0  | 68.0          | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | W     | 色材5         | 20.0 | 46.0          | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 10.0      | 1.0       |

【0216】



【表 11】

| インク組成物<br>セット9<br>(本発明) | インク<br>種類 | インク組成 (質量%) |      |               |      |              |            |           |           |
|-------------------------|-----------|-------------|------|---------------|------|--------------|------------|-----------|-----------|
|                         |           | 色材          |      | オキセタン<br>化合物2 | 酸増殖剤 | エポキシ<br>化合物3 | 熱塩基<br>発生剤 | 光酸<br>発生剤 | 開始剤<br>助剤 |
|                         |           | 種類          | 添加量  |               |      |              |            |           |           |
|                         | K         | 色材1         | 4.0  | 67.0          | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | C         | 色材2         | 3.0  | 63.0          | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 10.0      | 1.0       |
|                         | M         | 色材3         | 4.0  | 67.0          | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | Y         | 色材4         | 3.0  | 68.0          | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 5.0       | 1.0       |
|                         | W         | 色材5         | 20.0 | 46.0          | 1.0  | 20.0         | 2.0        | 10.0      | 1.0       |

## 【0217】

なお、上記表 7～11 に記載の各化合物の略称のうち、実施例 1 に記載した以外の化合物の詳細について、以下に示す。

## 【0218】

エポキシ化合物 1：ダイセル化学工業社製 セロキサイド 2021P

エポキシ化合物 2：新日本理化製 サンソサイザー E-4030 (エポキシ化

脂肪酸ブチル)

エポキシ化合物 3 : ダイセル化学工業社製 ダイマック S-300K (エポキシ化大豆油)

《インクジェット画像形成及び画像の評価》

以上により調製したインク組成物セット 5～9 の各々について、表 12 に記載の照射条件、記録材料を用い、実施例 1 に記載のインクジェット画像記録装置を用い、前室タンクからヘッド部分まで断熱して、インク組成物セット 5 は 120℃に、またインク組成物セット 6～9 は 50℃の加温を行い、実施例 1 に記載の駆動制御方法 1 により、画像形成を行い、次いで、実施例 1 に記載の各評価を行った。

【0219】

なお、照射光源は下記の照射光源 B を使用し、インクが着弾した後、0.1 秒後に、照射した。

【0220】

照射光源 B : 冷陰極管 (ハイベック社製特注品 電源消費電力 1 kw 未満/時)

また、膜厚は白インクを用いたため厚くなり、2.3  $\mu\text{m}$ ～19.6  $\mu\text{m}$  となった。得られた結果を表 13 に示す。

【0221】

【表 12】

| 画像<br>番号 | インク<br>セット<br>番号 | 記録材料<br>種類 | 駆動<br>制御<br>方法 | 照射条件           |          |        |             |                            |             | 備考 |                             |
|----------|------------------|------------|----------------|----------------|----------|--------|-------------|----------------------------|-------------|----|-----------------------------|
|          |                  |            |                | 照射方法           |          | 記録材料面上 |             | 照射光源条件                     |             |    |                             |
|          |                  |            |                | 照射<br>光源<br>種類 | 照射<br>位置 | 光源     | ピーク波長<br>nm | 最高照度<br>mW/cm <sup>2</sup> | ピーク波長<br>nm |    | エネルギー<br>mJ/cm <sup>2</sup> |
| 19       | 5                | OPP        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 比較例                         |
| 20       | 5                | PET        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 比較例                         |
| 21       | 5                | 上質紙        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 比較例                         |
| 22       | 6                | OPP        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 本発明                         |
| 23       | 6                | PET        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 本発明                         |
| 24       | 6                | 上質紙        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 本発明                         |
| 25       | 7                | OPP        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 本発明                         |
| 26       | 7                | PET        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 本発明                         |
| 27       | 7                | 上質紙        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 本発明                         |
| 28       | 8                | OPP        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 本発明                         |
| 29       | 8                | PET        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 本発明                         |
| 30       | 8                | 上質紙        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 本発明                         |
| 31       | 9                | OPP        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 本発明                         |
| 32       | 9                | PET        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 本発明                         |
| 33       | 9                | 上質紙        | 1              | B              | *1       | 線光源10本 | 308         | 12                         | 308         | 11 | 本発明                         |

\*1: 記録ヘッド両端より照射

【0222】

【表 13】

| 試料<br>番号 | 1m   |      |            | 10m  |      |            | 100m |      |            | 備考  |
|----------|------|------|------------|------|------|------------|------|------|------------|-----|
|          | 文字品質 | 色混じり | しわ・<br>カール | 文字品質 | 色混じり | しわ・<br>カール | 文字品質 | 色混じり | しわ・<br>カール |     |
| 19       | △    | △    | ×          | ×    | △    | ×          | ×    | ×    | ×          | 比較例 |
| 20       | △    | △    | ×          | ×    | △    | ×          | ×    | ×    | ×          | 比較例 |
| 21       | △    | △    | ○          | ×    | △    | ○          | ×    | ×    | ○          | 比較例 |
| 22       | ◎    | ◎    | ◎          | ○    | ○    | ○          | ○    | ○    | ○          | 本発明 |
| 23       | ◎    | ◎    | ◎          | ○    | ○    | ○          | ○    | ○    | ○          | 本発明 |
| 24       | ◎    | ◎    | ◎          | ○    | ○    | ○          | ○    | ○    | ○          | 本発明 |
| 25       | ◎    | ◎    | ◎          | ◎    | ◎    | ○          | ○    | ○    | ○          | 本発明 |
| 26       | ◎    | ◎    | ◎          | ◎    | ◎    | ○          | ○    | ○    | ○          | 本発明 |
| 27       | ◎    | ◎    | ◎          | ○    | ◎    | ○          | ○    | ○    | ○          | 本発明 |
| 28       | ◎    | ◎    | ◎          | ◎    | ◎    | ◎          | ○    | ○    | ○          | 本発明 |
| 29       | ◎    | ◎    | ◎          | ◎    | ◎    | ◎          | ○    | ○    | ○          | 本発明 |
| 30       | ◎    | ◎    | ◎          | ◎    | ◎    | ◎          | ○    | ○    | ○          | 本発明 |
| 31       | ◎    | ◎    | ◎          | ◎    | ◎    | ◎          | ◎    | ◎    | ◎          | 本発明 |
| 32       | ◎    | ◎    | ◎          | ◎    | ◎    | ◎          | ◎    | ◎    | ◎          | 本発明 |
| 33       | ◎    | ◎    | ◎          | ◎    | ◎    | ◎          | ◎    | ◎    | ◎          | 本発明 |

## 【0223】

表13より明らかなように、本発明に係るインク組成物セットを用いた画像形成方法は、文字品質に優れ、色混じりがなく、高精細な画像を記録することができ、かつ印刷物のしわやカールの発生が無いことが分かる。

## 【0224】

## 【発明の効果】

本発明により、文字品質に優れ、色混じりのない、高精細な画像を記録することができ、かつ印刷物のしわやカールの発生が無い画像形成方法、印刷物及び画像記録装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に用いられる画像記録装置の要部の構成の一例を示す正面図である。

【図 2】

本発明に用いられるインクジェットヘッドの構成の一例を示す縦断面図である。

【図 3】

本発明に用いられるインクジェットヘッドの部分の一例を示す横断面図である。

【図 4】

本発明に用いられるインクジェットヘッドの動作原理の一例を示す断面図である。

【図 5】

本発明に用いられるインクジェットヘッド駆動装置の構成の一例を示すブロック図である。

【図 6】

本発明に係るヘッド駆動波形の一例を示す図である。

【図 7】

本発明に係るヘッド駆動波形の他の一例を示す図である。

【図 8】

図 7 における駆動波形の一つの駆動パルスの構成の一例を示す図。

【図 9】

図 8 の駆動パルスをインク室に印可したときのインク室の圧力変化を示す波形図。

【図 10】

本発明に係る駆動パルスの他の一例を示す図である。

## 【図 1 1】

従来の 3 分割駆動時の駆動波形を示す図である。

## 【図 1 2】

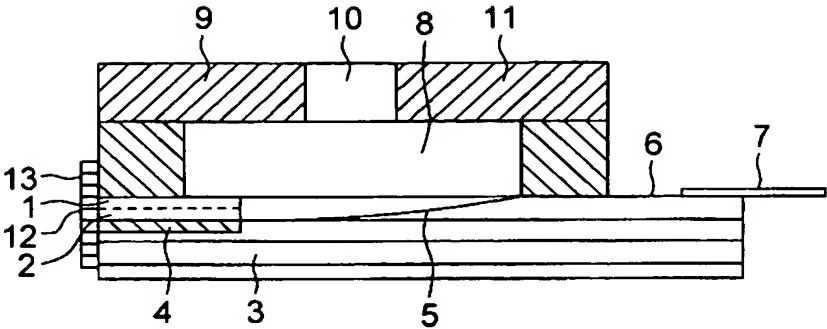
図 1 2 の駆動波形の一つの駆動パルスの構成を示す図である。

## 【符号の説明】

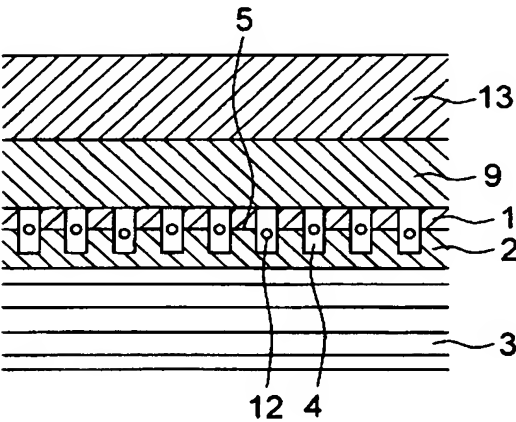
- A 画像記録装置
- B ヘッドキャリッジ
- C 記録ヘッド
- D 照射手段
- E プラテン部
- F ガイド部材
- H 蛇腹構造
- P 記録材料
- 1、2 圧電部材
- 4 インク室
- 1 2 インク吐出口
- 2 4 インク駆動回路
- 2 5 インクジェットヘッド
- 2 6 駆動波形制御回路



【図 2】

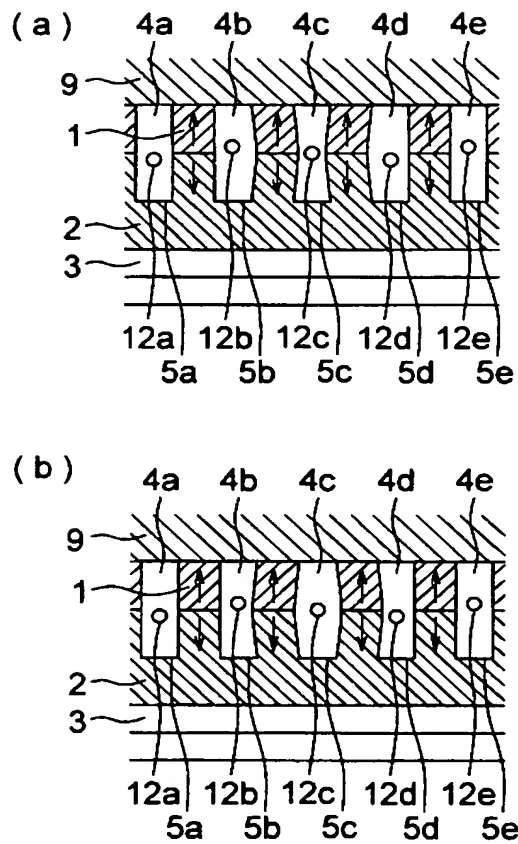


【図 3】

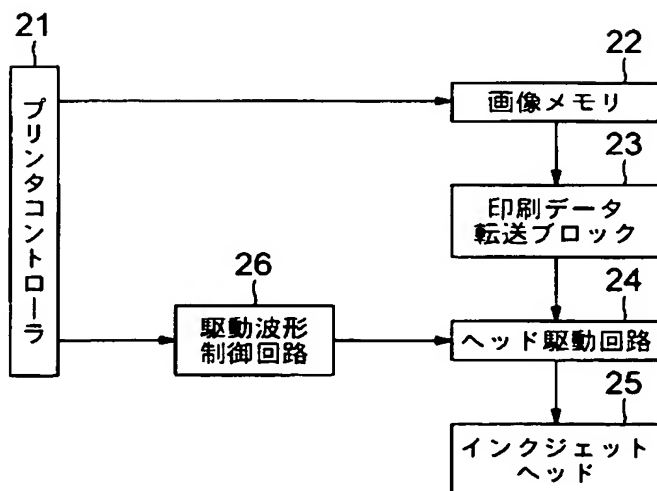




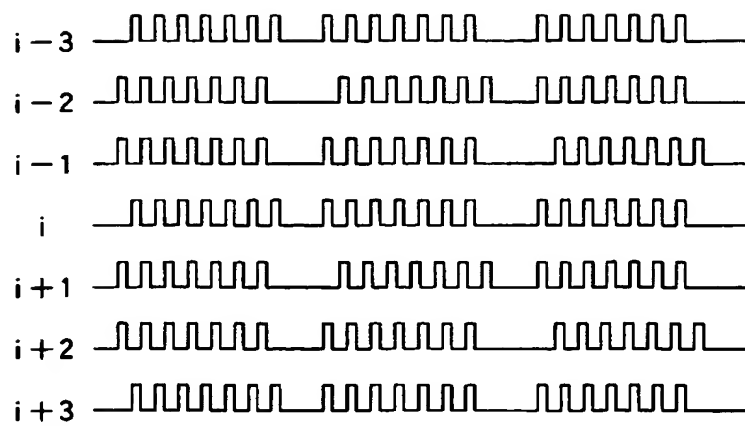
【図 4】



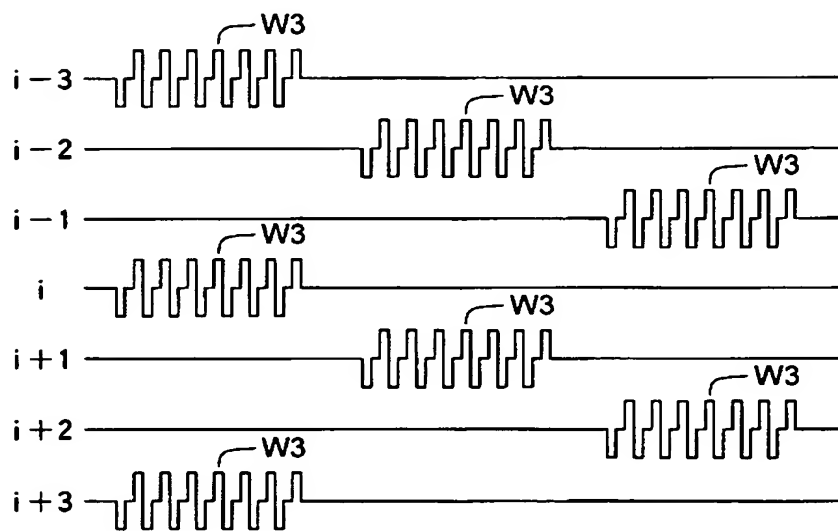
【図 5】



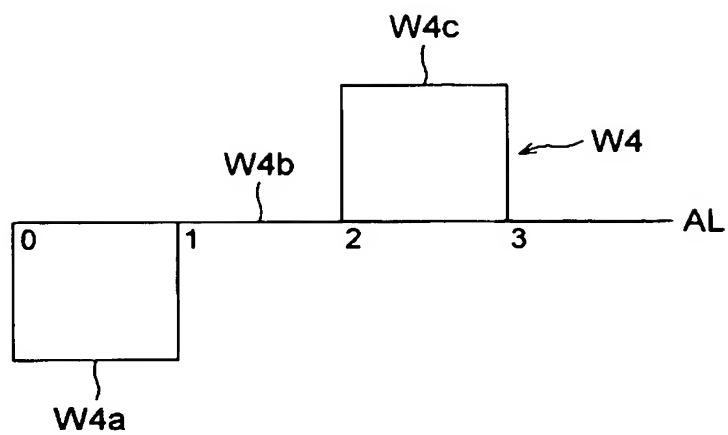
【図 6】



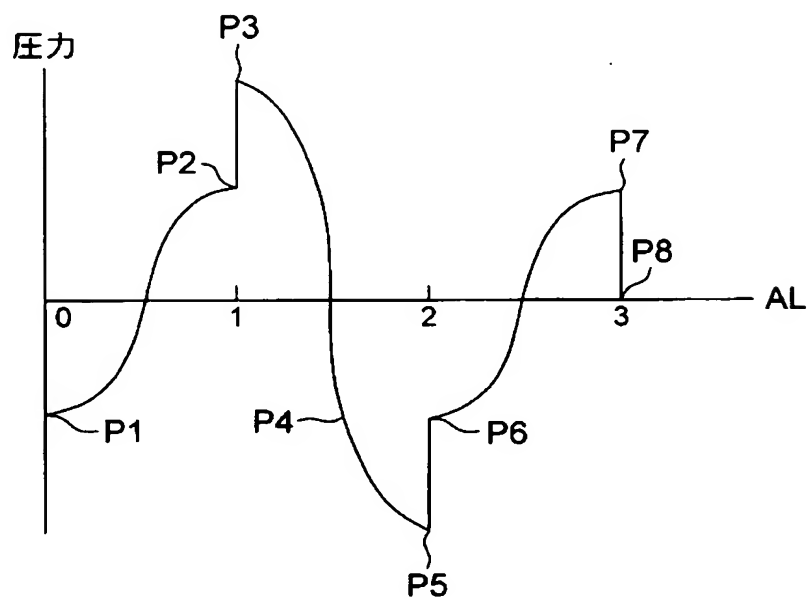
【図 7】



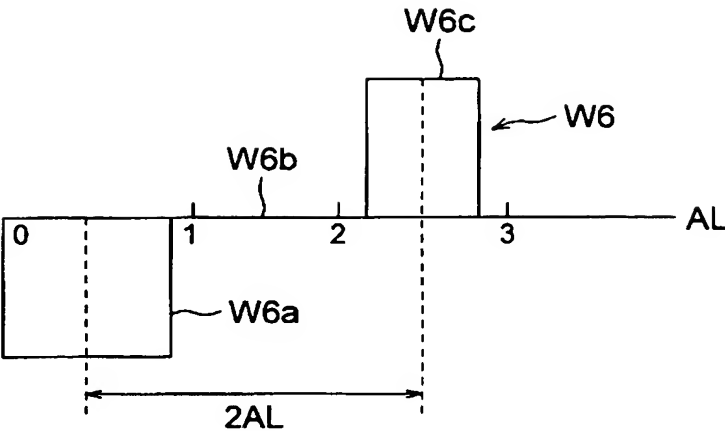
【図 8】



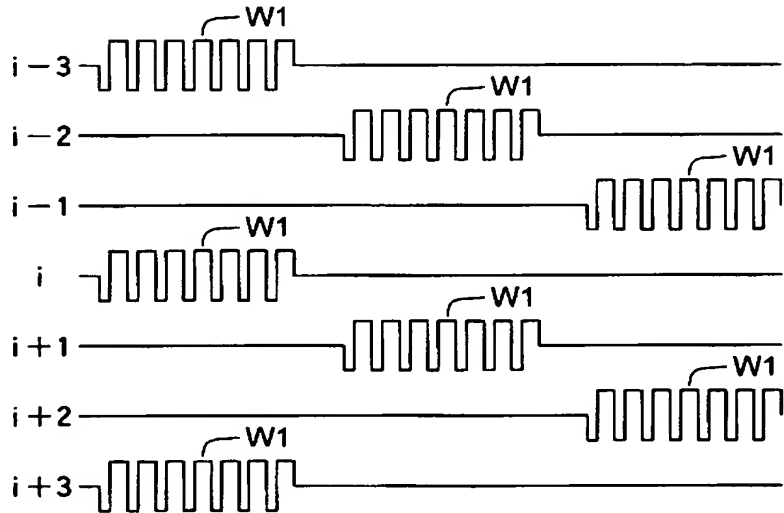
【図 9】



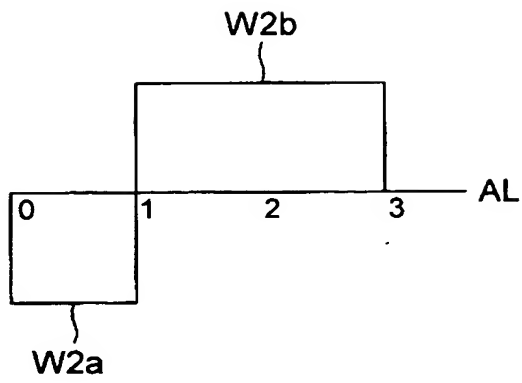
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、文字品質、色混じり耐性に優れ、印刷物のしわやカールの発生が無い画像形成方法、印刷物、画像記録装置を提供することにある。

【解決手段】 印加電圧に応動して変形動作するアクチュエータで隔壁を構成したインク滴を吐出するインクジェット記録ヘッドと、アクチュエータを変形動作させ、インク室の拡大パルスと収縮パルスと間に、所定の休止時間を設けて駆動信号を発生する駆動信号発生手段を有し、駆動信号によりインク室の拡大と収縮を行ってインク滴を吐出し、休止時間をクロストーク低下時間に設定したインクジェット記録ヘッドで、活性光線により硬化するインクジェットインクを記録材料上に吐出する画像形成方法において、該インクジェットインクが、ラジカル重合性モノマー及びラジカル開始剤を含有することを特徴とする画像形成方法。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 2 - 3 5 9 2 1 7 |
| 受付番号    | 5 0 2 0 1 8 7 4 7 9 4    |
| 書類名     | 特許願                      |
| 担当官     | 第二担当上席 0 0 9 1           |
| 作成日     | 平成 1 4 年 1 2 月 1 2 日     |

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成14年12月11日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 5 9 2 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

- |          |                          |
|----------|--------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日      |
| [変更理由]   | 新規登録                     |
| 住 所      | 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号 |
| 氏 名      | コニカ株式会社                  |
|          |                          |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 8 月 4 日        |
| [変更理由]   | 名称変更                     |
| 住 所      | 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号 |
| 氏 名      | コニカミノルタホールディングス株式会社      |
|          |                          |
| 3. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日      |
| [変更理由]   | 住所変更                     |
| 住 所      | 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号    |
| 氏 名      | コニカミノルタホールディングス株式会社      |